# Addition von Alkylhalogeniden an die Kohlenstoff-Doppelbindung

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung
der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Heinz Goetz
aus Berlin

---

BASEL
Benno Schwabe & Co., Buchdruckerei
1938

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546701_0076

# Addition von Alkylhalogeniden an die Kohlenstoff-Doppelbindung

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung
der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Heinz Goetz
aus Berlin

---

BASEL
Benno Schwabe & Co., Buchdruckerei
1938

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren *P. Ruggli* und *Fr. Fichter*.

Basel, den 18. Januar 1938.

Prof. *M. Reinhard*,
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Für meine Eltern

# Theoretischer Teil.

Eine Anlagerung von Alkylhalogeniden an die Kohlenstoff-Doppelbindung nach dem Schema:

$$RX + —CH:CH— \rightarrow —RCH \cdot CHX— \qquad (X = \text{Halogen})$$

ist schon verschiedentlich zur Erklärung von Reaktionsvorgängen angenommen worden. So versuchte man die Tatsache, daß bei der Alkylierung von Keto-Enol-tautomeren ausschließlich C-Alkylderivate entstehen, auf eine Addition von Alkylhalogenid an die Doppelbindung des Enols zurückzuführen[1]). Auch bei der Alkylierung von Phenolen und bei der Darstellung von Phenol-aldehyden nach der Reimer-Tiemannschen Synthese nimmt man als Primärreaktion eine solche Addition an eine Doppelbindung im Benzolkern an. Diese vor allem von *Wieland*[2]) vertretene Auffassung geht aus von Versuchen, die Vorgänge der *Friedel-Crafts*schen Reaktion auf aliphatische ungesättigte Verbindungen zu übertragen. Es war dabei eindeutig bewiesen worden, daß sich Acylchloride an Kohlenstoff-Doppelbindungen anlagern lassen. Als Beispiele seien erwähnt die Darstellung von Methyl-$\beta$-chlor-äthyl-keton aus Aethylen und Acetylchlorid[3]) und die Bildung von $\beta$-Chlor-hexahydroacetophenon neben Tetrahydro-acetophenon aus Acetylchlorid und Cyclohexen[4]). Mit Alkylhalogeniden waren derartige Additionen jedoch nie mit Sicherheit zu verwirklichen; die vorher erwähnten Theorien begegneten daher auch immer wieder starken Einwänden[5]).

In letzter Zeit sind nun derartige Umsetzungen mit $\alpha$-Alkoxyalkylchloriden $R \cdot O \cdot CHCl \cdot R'$ versucht worden und haben zu einer überraschend glatten Anlagerung dieser Körper an eine ganze Reihe ungesättigter Kohlenwasserstoffe, wie Butadien, Cyclohexen u. a. geführt[6]):

$$CH_3O \cdot CHCl \cdot R + —CH:CH— \rightarrow CH_3O \cdot CHR \cdot \underset{|}{C}H \cdot CHCl—$$

[1]) *Michael*, Journ. prakt. Chem. (2) 37, 487 (1888).

[2]) *Gattermann-Wieland*, Die Praxis des organischen Chemikers, 23. Aufl. (1933), S. 228.

[3]) *Schering-Kahlbaum A. G.* A. P. Nr. 1 737 203 (C. 1930, II, 1133).

[4]) *Darzens*, Compt. rend. 150, 707 (1910); ferner *Wieland* und *Bettag*, B. 55, 2248 (1922).

[5]) Vgl. z. B. *Hückel*, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 2. Aufl. (1934), I, S. 222.

[6]) *Straus* und *Thiel*, A. 525, 151 (1936); ferner E. P. Nr. 423 520 (C. 1935, II, 920) und A. P. Nr. 2 024 749 (C. 1936, I, 4047).

Eingehende Untersuchungen von *F. Straus* und seinen Mitarbeitern[1]) zeigten, daß diese chlorierten Aether als besonders stark aktivierte Halogenalkyle aufzufassen sind, bei denen durch das Alkoxyl eine starke Polarisierung der Kohlenstoff-Halogenbindung eingetreten ist. Dies zeigt sich ebenso wie bei der Anlagerung an die Aethylenbindung auch in der großen Geschwindigkeit, mit der das Halogen in diesen Verbindungen hydrolysiert und schließlich auch beim thermischen Zerfall in Aldehyd und Methylchlorid nach dem Schema: $CH_3O \cdot CHCl \cdot R \rightarrow R \cdot CHO + CH_3Cl$.

Sehr wesentlich war dabei die Feststellung, daß der Zusatz kleiner Mengen wasserfreier Metallchloride, wie z. B. Quecksilberchlorid, die Reaktionsgeschwindigkeit bei allen diesen Vorgängen außerordentlich steigert. Die katalytische Wirkung dieser Metallsalze besteht in einer Komplexbildung mit dem Halogenion und einer dadurch bedingten Vergrößerung des Dipolmomentes der Chloride. Es sind dies Vorstellungen, wie sie vor allem von *Meerwein*[2]) bei seinen Arbeiten über Umlagerungen in der Kampferreihe entwickelt worden sind; es zeigte sich dabei, daß die Isomerisation von Halogenverbindungen durch Zusatz solcher Metallsalze stark beschleunigt wird.

Es interessiert nun besonders die Frage, ob die $\alpha$-Alkoxy-alkylchloride unter den Halogenalkylen eine Sonderstellung für das Zustandekommen derartiger Additionen an die Aethylenbindung einnehmen, oder ob auch andere Strukturelemente eine hierfür genügend starke Aktivierung der Kohlenstoff-Halogenbindung bewirken können. Die von *Straus* und *Thiel*[3]) versuchte Addition von Benzylchlorid an Butadien hatte keinen Erfolg, dagegen gelang es ihnen, p-Methoxy-benzylchlorid $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl$ sowohl an Butadien wie an Cyclohexen anzulagern. Jedoch ist dabei zu bemerken, daß nach den Vorstellungen von *Angeli* und *Poggi*[4]) allgemein eine große Aehnlichkeit zwischen in para-Stellung substituierten Benzylchloriden und solchen, die den gleichen Substituenden in $\alpha$-Stellung zum Halogen tragen, besteht. Es ließe sich daher auch diese Reaktion noch in den Rahmen der Additionen der $\alpha$-Alkoxy-alkylchloride einordnen. Einen Hinweis auf andere reaktionsfähige Chloride zeigten dagegen die von *Straus* und *Thiel*[5]) bei den Umsetzungen von Triphenylchlormethan mit Cyclohexadien gemachten Beobachtungen. Das einfache Additionsprodukt wurde dabei allerdings

[1]) *F. Straus*, A. 458, 256 (1927); *Straus* und *Heinze* A. 493, 191 (1932); *Straus* und *Weber* A. 498, 101 (1932).

[2]) A. 484, 1 (1930). Vgl. auch *Hückel* a. a. O. I, S. 240.

[3]) a. a. O.

[4]) C. 1929, I, 383.

[5]) a. a. O.

nicht erhalten; es ließ sich aber ein höher molekularer, gechlorter Kohlenwasserstoff isolieren, dessen Entstehen nur mit der Annahme einer primär erfolgten Addition zu vereinbaren ist. Beim Triphenylchlormethan ist aber zwischen der sehr ausgeprägten spezifischen Wirkung der drei Phenylgruppen auf den Methyl-Kohlenstoff und zwischen der tertiären Bindung des Halogens zu unterscheiden. Aber auch schon in einfachen tertiären Alkylhalogeniden zeigt die Kohlenstoff-Halogenbindung Besonderheiten, die auf eine starke Polarisierung hinweisen und die bekannte große Reaktionsfähigkeit des tertiär gebundenen Halogens bedingen, wie sie z. B. in der leichten Hydrolysierbarkeit zum Ausdruck kommt. Untersuchungen von *Parts*[1]) an den drei Butylhalogeniden haben gezeigt, daß das Dipolmoment dieser Verbindungen vom primären über das sekundäre zum tertiären Halogenid stark ansteigt. Schließlich haben die Messungen von *Walden*[2]) an Lösungen von Tertiär-Butyljodid in flüssigem Schwefeldioxyd sogar ausgesprochene Leitfähigkeit festgestellt. Dies alles wies darauf hin, zu untersuchen, ob nicht bei einem Alkylhalogenid die tertiäre Bindung seines Halogens allein schon zur Addition an die Aethylenbindung befähigt. Versuche, Tertiär-Butylchlorid, das einfachste tertiäre Alkylhalogenid, an Butadien anzulagern, waren jedoch bisher ergebnislos verlaufen[3]).

Bei allen diesen Versuchen wurde mit Quecksilberchlorid als Katalysator gearbeitet, das bekanntlich kein sehr starker Komplexbildner ist. Es war also denkbar, daß die bisher nicht gelungenen Reaktionen bei Anwendung wirksamerer Katalysatoren glücken könnten. Ich habe daher zunächst am Beispiel der bereits bekannten und von *Straus* und *Thiel*[4]) mit Quecksilberchlorid durchgeführten Addition von $\alpha$-Methoxymethylchlorid an Butadien Versuche mit einer Reihe anderer Metallchloride angestellt[5]). Es zeigte sich dabei, daß z. B. Chlorzink, Zinntetrachlorid und Antimonpentachlorid das Quecksilberchlorid an Wirksamkeit erheblich übertreffen. So ließen sich z. B. unter sonst gleichen Bedingungen mit Chlorzink als Katalysator 70% der möglichen Ausbeute an Additionsprodukt isolieren, gegenüber nur 5% bei Anwendung von Quecksilberchlorid. Zinntetrachlorid stand dem Chlorzink an Wirksamkeit kaum nach; auch Antimonpentachlorid ist an sich ein starker Katalysator; es lenkt die Reaktion aber in eine unerwünschte Richtung, da es die Bildung höhersiedender Nebenprodukte stark begünstigt.

---

[1]) Z. physikal. Chem. (B) 7, 327 und 12, 312.

[2]) B. 35, 2029 (1902).

[3]) Privatmitteilung von *Straus* und *Szyska*.

[4]) a. a. O.

[5]) Dieser Teil meiner Untersuchungen ist bereits auszugsweise in der erwähnten Arbeit von *Straus* und *Thiel* (a. a. O.) veröffentlicht worden.

Es ergibt sich also aus diesen an einer bekannten Reaktion gemachten Beobachtungen, daß Chlorzink und Zinntetrachlorid erheblich wirksamere Katalysatoren sind als das bisher verwandte Quecksilberchlorid. Man wird sie daher immer dann anwenden, wenn man allgemein die Additionsfähigkeit weniger reaktionsfähiger Alkylhalogenide prüfen will. Mit diesen Katalysatoren sind daher auch alle weiteren Untersuchungen ausgeführt worden, wobei für 20—30 g Alkylchlorid im allgemeinen 0,2 g des Katalysators verwandt wurden.

Die mit den wirksameren Katalysatoren erzielten besseren Ausbeuten gestatteten zunächst eine eingehendere Untersuchung der Reaktion von Chlormethyläther mit Butadien, die für den Fortgang der Arbeit wichtige Ergebnisse brachte. Die Darstellung des Additionsproduktes ist sehr einfach: Läßt man Chlormethyläther mit dem Katalysator und einem kleinen Ueberschuß von flüssigem Butadien nach gutem Umschütteln in einer verschlossenen Röhre stehen, so setzt die Reaktion, kenntlich an einer vom Katalysator ausgehenden Braunfärbung sehr bald ein, und nach 24 Stunden haben sich die Ausgangssubstanzen meist vollständig umgesetzt. Das Additionsprodukt, eine farblose, scharf riechende Flüssigkeit, war früher als einheitlich angenommen worden[1]). Es besteht jedoch zu gleichen Teilen aus zwei Isomeren, die sich durch Fraktionieren im Vakuum voneinander trennen lassen. Die reinen Körper unterscheiden sich im Siedepunkt um 20° und besitzen den gleichen scharfen, aromatischen Geruch. Sie entfärben stark Permanganat und spalten bei längerem Schütteln mit Wasser allmählich ihr Halogen ab.

Die Anlagerung von Chlormethyläther an Butadien kann in 1,2- und in 1,4-Stellung stattfinden, wobei für eine 1,2-Addition von vornherein mit zwei Möglichkeiten zu rechnen ist (I und Ia). Man darf aber wohl auf Grund der allgemeinen Erfahrungstatsache, daß das Halogen meist an das wasserstoffärmere C-Atom tritt, die Form Ia außer Betracht lassen:

$$\begin{aligned} & \rightarrow CH_2{:}CH\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OCH_3 \quad \text{I} \\ CH_3O\cdot CH_2Cl + CH_2{:}CH\cdot CH{:}CH_2 \; & \rightarrow CH_2{:}CH\cdot CH\cdot CH_2Cl \quad \text{Ia} \\ & \qquad\qquad\quad CH_2\cdot OCH_3 \\ & \rightarrow CH_2Cl\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OCH_3 \quad \text{II} \end{aligned}$$

Das Chlor ist in einem Fall primär, im anderen sekundär gebunden. Da die primären Alkylhalogenide stets den höheren Siedepunkt besitzen, würde dem niedriger siedenden Isomeren (Siedep.$_{10}$: 35°) die Formel I und dem anderen vom Siedep.$_{10}$: 56° die Formel II zuzuerteilen sein. Der Konstitutionsbeweis konnte durch oxydative Spaltung mit

[1]) Vgl. die Dissertation von W. Thiel, Breslau 1935.

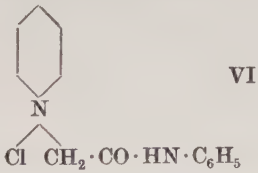
Permanganat erbracht werden, wobei für die beiden Verbindungen folgende Spaltprodukte zu erwarten waren:

$$\underset{\text{I}}{CH_2:CH\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OCH_3} \rightarrow HCOOH + \underset{\text{III}}{HOOC\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OCH_3}$$

$$\underset{\text{II}}{CH_2Cl\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OCH_3} \rightarrow \underset{\text{IV}}{CH_2Cl\cdot COOH} + \underset{\text{V}}{HOOC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OCH_3}$$

Die bei der Oxydation aus dem Körper I entstehende Säure zeigte schon durch das gleichzeitige Vorhandensein von Chlor und Methoxyl, daß sie nur aus einem durch 1,2-Addition gebildeten Anlagerungsprodukt stammen konnte. Sie war gesättigt, gab für eine Chlor-methoxy-buttersäure stimmende Analysenwerte und ist durch ihr Anilid charakterisiert worden[1]). Die Stellung der die Buttersäure substituierenden Gruppen ist allerdings noch nicht festgelegt[2]).

Die aus dem höher siedenden Isomeren II zu erwartenden Spaltstücke, Monochlor-essigsäure (IV) und $\beta$-Methoxy-propionsäure (V), sind durch Destillation nicht zu trennen[3]). Sie wurden daher in die Anilide übergeführt, aus deren Gemisch sich das schwer lösliche Anilid der Chloressigsäure leicht isolieren und durch direkten Vergleich mit reinem Chloracetanilid identifizieren ließ. Das Anilid der $\beta$-Methoxy-propionsäure war dagegen von dem es noch begleitenden Chloracetanilid durch Kristallisation nicht zu trennen. Hier half ein Umweg. Bei der Umsetzung des Gemisches der Anilide mit Pyridin bildet das Chloracetanilid ein ätherunlösliches Pyridiniumsalz




VI

während das $\beta$-Methoxy-propionsäure-anilid unverändert in Lösung bleibt. Es ließ sich durch direkten Vergleich mit einem hierzu aus $\beta$-Chlor-propionsäure dargestellten Präparat identifizieren. Damit war der Konstitutionsbeweis für die beiden Isomeren im Sinne der obigen Formulierung erbracht; sie sind demnach als 5-Methoxy-3-chlor-penten-1 (I) und als 5-Methoxy-1-chlor-penten-2 (II) zu bezeichnen.

---

[1]) Die nicht kristallisierende und daher nur durch Destillation zu reinigende Säure gab für Halogen allerdings etwas zu niedrige Werte. Die Analysenzahlen des Anilids stimmten jedoch genau.

[2]) Die bei der Oxydation außerdem entstehende Ameisensäure ist natürlich nicht nachzuweisen, da sie sogleich zu Kohlensäure weiteroxydiert wird.

[3]) Siedep.$_{15}$ von Chloressigsäure: 89°, von $\beta$-Methoxy-propionsäure: 108°. (Festgestellt an Vergleichspräparaten.)

Beide Körper sind **Allylchloride**; sie zeigen daher auch die für diese Klasse von Verbindungen eigentümlichen wechselseitigen Umlagerungserscheinungen, die unter gleichzeitiger Wanderung des Halogens und der Doppelbindung verlaufen[1]): $R \cdot CHCl \cdot CH : CH_2 \rightleftarrows R \cdot CH : CH \cdot CH_2Cl$.

Beim Aufbewahren der reinen Isomeren waren nach mehr als einem Jahr keine Veränderungen zu beobachten. Dagegen lagert sich das niedrig siedende Isomere (I) bei halbstündigem Erhitzen auf den Siedepunkt zu etwa 20% in den höher siedenden Körper (II) um. Sehr bald erfolgt auch Umlagerung, und zwar bei beiden Verbindungen, nach Zusatz kleiner Mengen von Metallchloriden, wie Chlorzink und Zinntetrachlorid, deren katalytische Wirkung bei molekularen Umlagerungen ja schon erwähnt wurde[2]). Beide Isomere wandeln sich dabei etwa zur Hälfte in den anderen Körper um, so daß in beiden Fällen das gleiche Gemisch entsteht, das man auch bei der Addition von Chlormethyläther an Butadien erhält. Da auch bei der Darstellung der Chlorpentenäther Chlorzink anwesend ist, wäre es somit denkbar, daß die Addition zunächst nur in 1,2-Stellung erfolgt, und daß der einer 1,4-Addition entsprechende Körper erst durch nachträgliche Umlagerung gebildet wird, doch läßt sich dies natürlich nicht nachweisen.

Außer den einfachen Chlorpentenäthern entstanden bei der Umsetzung von $\alpha$-Methoxy-methylchlorid und Butadien stets noch höhersiedende Verbindungen, deren Analyse auf die Formel $C_{10}H_{17}OCl$ eines Methoxychlor-nonadiens stimmte. Diese Körper müssen also durch Zusammentreten von einem Molekül Chlormethyläther mit zwei Molekülen Butadien entstanden sein. Auch hier liegt ein Gemisch vor, das unter 13 mm von 112—120° siedet und sich im Hochvakuum in zwei Isomere vom Siedep.$_{0,2}$: 58—60° und 71—74° trennen läßt. Beide Körper sind farblose, etwas viscose Flüssigkeiten, die den gleichen aromatischen Geruch besitzen und Permanganat sogleich entfärben. Die Ausbeute betrug nur 7% d. Th.; Versuche, sie zu verbessern hatten nur beschränkten Erfolg. Eine Verdoppelung der angewandten Menge Butadien, entsprechend der Zusammensetzung der Nonadiene, bewirkte allein noch keine Steigerung der Ausbeute. Erst bei einer gleichzeitigen Verlängerung der Versuchsdauer von 24 Stunden auf 5 Tage ließen sich bis 13% von diesen höhermolekularen Additionsprodukten isolieren. Auch die Anwendung von Antimonpentachlorid als Katalysator, das, wie bereits erwähnt, bei der Addition das Auftreten höher siedender Körper begünstigt, war ein Fehlschlag, da die hierbei erhaltenen Verbindungen noch viel höher als die Nonadiene sieden.

[1]) Vgl. auch Hückel, a. a. O. I, S. 240.
[2]) s. S. 6.

Das Auftreten dieser höhermolekularen Additionsprodukte ist nur so zu erklären, daß der zunächst entstehende Chlorpentenäther sich an ein zweites Molekül Butadien anlagern kann. Tatsächlich hatten dahingehende Versuche das erwartete Ergebnis. Ein Ansatz aus dem hochsiedenden Chorid II und einem kleinen Ueberschuß über die molare Menge Butadien lieferte mit Chlorzink als Katalysator das gleiche Gemisch der Methoxy-chlor-nonadiene vom Siedep.$_{13}$: 112—120°, wie es aus den Ansätzen aus Chlormethyläther und Butadien isoliert worden war. Die Ausbeute betrug nur 5,5% d. Th.; sie ließ sich jedoch nach Erhöhung der Katalysatormenge von 0,2 auf 3 g bis auf 9% d. Th. steigern. Auf eine Fraktionierung des Gemisches mußte hier in Anbetracht der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen verzichtet werden.

Die Konstitution der Methoxy-chlor-nonadiene ist bei Annahme einer Reaktion mit dem primären Chlorpentenäther II und unter der Voraussetzung, daß die Addition wieder gleichzeitig in 1,2- und in 1,4-Stellung stattfindet, folgendermaßen zu formulieren:

$$CH_2Cl\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OCH_3 + CH_2{:}CH\cdot CH{:}CH_2 \rightarrow$$

$$CH_2{:}CH\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OCH_3 \qquad \text{VII}$$

bzw. $CH_2Cl\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OCH_3$ VIII

Entsprechend ließe sich die Reaktion natürlich auch mit dem sekundären Chlorpentenäther I formulieren. An und für sich sind ja, selbst wenn von einem einheitlichen Präparat I oder II ausgegangen wird, bei Gegenwart von Chlorzink, wie früher ausgeführt wurde, stets beide Isomere im Gleichgewicht anwesend. Die bevorzugte Annahme einer Addition von II erfolgt nur aus Analogiegründen nach den später mit einfachen Allylchloriden gemachten Erfahrungen[1]). Die Konstitution der beiden Isomeren ist bisher nicht untersucht worden, da die erhaltenen Mengen zu gering waren.

Das Entstehen solcher höhermolekularen Additionsprodukte ist auch bei der Umsetzung von Chlormethyläther mit Aethylen und Propylen beobachtet worden[2]). Hierbei muß sich also zunächst gebildeter Metylchlor-propyläther (IX) bzw. Methyl-sek.-chlor-butyläther (X) an ein weiteres Molekül Aethylen bzw. Propylen anlagern. Diese Aether sind einfache, primäre bzw. sekundäre Halogenalkyle. Es ist also anzunehmen, daß nicht nur die in $\alpha$-Stellung, sondern auch die in $\gamma$-Stellung chlorierten Aether sich an die Aethylenbindung addieren lassen. Dies würde bedeuten, daß die polarisierende Wirkung des Methoxyls sich durch die gesättigte Kohlenstoffkette fortpflanzen kann:

---

[1]) s. S. 23.
[2]) E. P. a. a. O.

$$\overset{-+}{CH_3O}\cdot\overset{-}{CH_2}\cdot\overset{+}{CH_2}\cdot\overset{-}{CH_2Cl}\ (IX)\ \text{und}\ \overset{-+}{CH_3O}\cdot\overset{-}{CH_2}\cdot\overset{+}{CH_2}\cdot\overset{-}{CHCl}\cdot CH_3\ (X)$$

Eine solche Formulierung entspricht der zuerst von *Vorländer*[1]) und dann von *Lapworth*[2]), *Kermack* und *Robinson*[3]) aufgestellten Theorie der induzierten alternierenden Polaritäten, die die von *Kossel*[4]) zur Erklärung der Stärke verschiedener anorganischer Säuren gemachten Vorstellungen auf organische Substanzen überträgt. Um zu beweisen, ob diese Annahme berechtigt ist, müßte nachgewiesen werden, daß unter den in dem angeführten Patent beschriebenen recht gewaltsamen Bedingungen die einfachen Halogenalkyle Aethylchlorid bzw. sek.-Propylchlorid mit geringerer Geschwindigkeit oder überhaupt nicht addiert werden.

Für die Chlorpentenäther ist eine derartige Erklärung überhaupt nicht nötig; ihre Additionsfähigkeit läßt sich ohne weiteres aus ihrer Zugehörigkeit zu den Allylchloriden vom Typus des Crotylchlorids ableiten. Bei der Besprechung dieser Körperklasse wird darauf näher eingegangen werden[5]).

Unter Verwertung der mit den einzelnen Katalysatoren gemachten Erfahrungen sind nun die erwähnten, bisher vergeblichen Versuche einer Addition tertiärer Alkylhalogenide an die Aethylenbindung wieder aufgenommen worden. Mit den wirksameren Katalysatoren Chlorzink und Zinntetrachlorid gelang es jetzt, ohne Schwierigkeit Tertiär-Butylchlorid und -bromid an Butadien anzulagern. Läßt man Tertiär-Butylchlorid mit einem kleinen Ueberschuß an Butadien und 0,2 g Zinntetrachlorid in einer verschlossenen Röhre stehen, so färbt sich die Flüssigkeit im Verlauf von 5 Tagen allmählich rotbraun. Das Butadien ist verschwunden, aber 50% des angewandten Butylchlorids werden unverändert zurückerhalten. Aus dem viscosen Rückstand läßt sich das Additionsprodukt leicht als eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom $Siedep._{10}$: 46° in einer Ausbeute von 18% d. Th. isolieren. Der Körper ist gegen Permanganat ungesättigt und spaltet auch bei tagelangem Schütteln mit Wasser praktisch kein Halogen ab. Für seine Konstitution ließ sich durch Oxydation mit Permanganat die Formel eines 1-Chlor-5,5-dimethyl-hexen-2 beweisen:

$$(CH_3)_3CCl + CH_2{:}CH\cdot CH{:}CH_2 = CH_2Cl\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_3 \quad XI$$

[1]) B. 37, 1646 (1904); 52, 263 (1919); 58, 1893 (1925).
[2]) Journ. chem. Soc. London, 121, 416 (1922).
[3]) Journ. chem. Soc. London, 121, 427 (1922).
[4]) Ann. Physik (4) 49, 229 (1916).
[5]) s. S. 16.

Als Oxydationsprodukte waren für diesen Fall Monochloressigsäure (XII) und Tertiär-Butyl-essigsäure (XIII) zu erwarten:

$$CH_2Cl \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3 = \underset{XII}{CH_2Cl \cdot COOH} + \underset{XIII}{HOOC \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3}$$

Beide Säuren wurden erhalten. Eine Trennung durch Destillation ist aber infolge des Zusammenliegens der Siedepunkte wieder nicht möglich[1]). Auch hier bewährte sich die bereits erwähnte Umsetzung des Gemisches der Anilide mit Pyridin[2]). Das mit Chloracetanilid entstehende Pyridiniumsalz (VI) wurde durch direkten Vergleich mit einem dargestellten Präparat, sowie durch die Analyse identifiziert. Das bei der Umsetzung mit Pyridin unverändert gebliebene Anilid ließ sich durch Schmelzpunkt und Analyse eindeutig als das Anilid der Tertiär-Butyl-essigsäure bestimmen. Damit war also die Konstitution des Chlor-octens im Sinne einer 1,4-Addition bewiesen[3]).

Auch hier ließ sich aus den in beträchtlicher Menge entstandenen höher siedenden Reaktionsprodukten ein Körper isolieren, der die Zusammensetzung $C_{12}H_{21}Cl$ eines Chlor-dodeca-diens besitzt und demnach durch Zusammentreten von einem Mol Butylchlorid mit zwei Mol Butadien entstanden ist. Er ist wahrscheinlich wieder ein Gemisch von zwei Isomeren und stellt eine farblose, schwach viscose, angenehm riechende Flüssigkeit von Siedep.$_{10}$: 105—115° dar. Die Ausbeute beträgt nur 6% d. Th. Die Bildung dieser Verbindung läßt sich wieder nur durch ein Weiterreagieren des zuerst entstandenen Chlor-octens (XI) erklären, wobei wieder gleichzeitige 1,2- und 1,4-Addition angenommen werden muß.

$$\underset{XI}{CH_2Cl \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3} + CH_2{:}CH \cdot CH{:}CH_2 \rightarrow$$

$$CH_2{:}CH \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3 \quad XIV$$

$$\text{bzw. } CH_2Cl \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3 \quad XV$$

Während für die Reaktion von $\alpha$-Methoxy-methylchlorid mit Butadien die katalytische Wirksamkeit von Zinntetrachlorid und Chlorzink fast gleich war, zeigte sich beim Tertiär-Butylchlorid zwischen beiden Katalysatoren ein großer Unterschied. Bei dem geschilderten Ansatz mit Zinntetrachlorid als Katalysator war alles Butadien und die Hälfte des angewandten Butylchlorids verbraucht. Mit Chlorzink dagegen haben

---

[1]) Chloressigsäure Siedep.$_{15}$: 89° (festgestellt an einem Vergleichspräparat); Tertiär-Butyl-essigsäure Siedep.$_{26}$: 96° (*Homeyer, Whitmore* und *Wallingford*, Journ. Amer. chem. Soc. 55, 4209 [1933]).

[2]) s. S. 9.

[3]) Ueber die Möglichkeit geringer Beimengungen eines durch 1,2-Addition gebildeten Körpers vergl. Versuchsteil S. 47.

bei gleicher Versuchsdauer nur je ein Viertel der angesetzten Menge Butadien und Butylchlorid reagiert; von beiden lassen sich etwa 75% unverändert zurückerhalten. Die Ausbeute sowohl an einfachem, wie an höher molekularem Additionsprodukt ist nur etwa halb so groß, nämlich 8,5% d. Th. für das Chlor-octen und 3% d. Th. für das Dodeca-dien, und während bei den Versuchen mit Zinntetrachlorid nach Abtrennung der Chlor-dodeca-diene noch ein sehr beträchtlicher hochviscoser Rückstand verblieb, war bei dem Ansatz mit Chlorzink davon kaum etwas zu bemerken. Zinntetrachlorid katalysiert also zwar wesentlich energischer, erstreckt seine Wirkung aber auch auf die Bildung unerwünschter Nebenprodukte.

Der Ersatz von Chlor durch Brom sollte nach den von *Straus* und *Thiel*[1]) mit α-Methoxybenzylbromid gemachten Erfahrungen die Addition erheblich erleichtern. Die Anlagerung von Tertiär-Butylbromid an Butadien lieferte jedoch eher schlechtere Ausbeuten als die des Chlorids. Die Ansätze mit Chlorzink als Katalysator färbten sich wie immer allmählich braun. Nach 3 Tagen waren aber noch 60% des angewandten Butadiens und 76% des Bromids nicht umgesetzt. Man kann das Additionsprodukt von der erwarteten Zusammensetzung $C_8H_{15}Br$ als farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit vom Siedep.$_{11}$: 63° in einer Ausbeute von nur 7,5% d. Th. isolieren. Seine Konstitution ist nicht weiter untersucht worden. Unter der Annahme, daß es ebenso wie das Chlorid durch 1,4-Addition entsteht, stellt es ein 1-Brom-5,5-dimethyl-hexen-2 dar:

$$CH_2Br \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3 \qquad XVI$$

Ein durch Zusammentritt des Bromids mit zwei Molekülen des Kohlenwasserstoffs gebildetes Additionsprodukt wurde hier aus den verbleibenden höhersiedenden Rückständen nicht rein dargestellt. Es ist wahrscheinlich in den unter 13 mm von 122—130° übergehenden Anteilen enthalten. Mit Zinntetrachlorid als Katalysator ist eine Addition des tertiären Butyl-bromids an Butadien merkwürdigerweise überhaupt nicht gelungen. Mehrere Ansätze enthielten nach 4tägigem Stehen nur unverändertes Ausgangsmaterial. Diese auffallende Beobachtung, die vielleicht dadurch zu erklären ist, daß aus räumlichen Gründen keine Komplexbildung des Bromids mit dem Katalysator erfolgen kann, hat sich später auch in einem anderen Fall, nämlich beim Crotylbromid wiedergefunden[2]).

Die Isolierung eines Additionsproduktes von Tertiärbutylchlorid an Butadien besitzt eine große Bedeutung für Anschauungen, die von

[1]) A. a. O. S. 169.
[2]) s. S. 19.

*Kondakow*[1]) zur Erklärung der in Gegenwart von Tertiärbutylchlorid und Chlorzink stattfindenden Polymerisation des Isobutylens entwickelt worden sind. Danach lagert sich zunächst Tertiärbutylchlorid (XVII) an Isobutylen (XVIII) an. Das entstehende Octylchlorid (XIX) reagiert dann weiter mit Isobutylen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff, wobei neben Diisobutylen (XX) wieder Tertiärbutylchlorid zurückgebildet wird und erneut reagieren kann.

$$\underset{\text{XVII}}{(CH_3)_3CCl} + \underset{\text{XVIII}}{(CH_3)_2C{:}CH_2} = \underset{\text{XIX}}{(CH_3)_2CCl\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_3}$$

$$\underset{\text{XIX}}{(CH_3)_2CCl\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_3} + \underset{\text{XVIII}}{(CH_3)_2C{:}CH_2} =$$

$$\underset{\text{XX}}{(CH_3)_2C{:}CH\cdot C(CH_3)_3} + \underset{\text{XVII}}{(CH_3)_3CCl}$$

In analoger Weise sollen dann die höheren Polymerisationsstufen entstehen. Als Beweis für diesen Reaktionsverlauf konnte *Kondakow* nur zeigen, daß bei der Umsetzung von Octylchlorid XIX mit Isobutylen XVIII in Gegenwart von Chlorzink tatsächlich Tertiärbutylchlorid entsteht. Die Fähigkeit des Isobutylens Halogenalkylen in Gegenwart von Metallchloriden Chlorwasserstoff zu entziehen und in Tertiärbutylchlordi überzugehen, wurde auch von *Straus* und *Thiel*[2]) bei der Umsetzung von Isobutylen mit $\alpha$-Methoxy-methylchlorid beobachtet[3]), und das gleiche konnte ich bei der Anlagerung von Crotylchlorid an Isobutylen feststellen[4]). Es ist *Kondakow* aber nicht gelungen, das Octylchlorid XIX oder ein ihm entsprechendes Chlorid einer höheren Polymerisationsstufe aus den Reaktionsprodukten zu isolieren. Da *Kondakow* unter Bedingungen aufarbeitet, die für diese Aufgabe nicht sehr zweckmäßig sind, habe ich die Einwirkung von Tertiärbutylchlorid auf Isobutylen unter den allgemein in dieser Arbeit eingehaltenen Versuchsbedingungen wiederholt. Für den Ansatz wurde nur die übliche kleine Menge Chlorzink verwandt, während *Kondakow* mit der zehnfachen Menge des Katalysators arbeitete. Außerdem fand die Aufarbeitung des Versuches unter völligem Ausschluß von Wasser statt. Das Ergebnis blieb jedoch das gleiche, d. h. während praktisch das gesamte, eingesetzte Butylchlorid zurückgewonnen wird, ist der Kohlenwasserstoff fast vollständig in ein Gemisch von Di- und Tri- neben sehr wenig Tetra-Isobutylen verwandelt. Nur in sehr geringer Menge waren höhersiedende chlorhaltige Produkte nachzuweisen. Die Isolierung eines Additionsproduktes aus Tertiärbutylchlorid und

[1]) Journ. prakt. Chem. (2), 54, 442 (1896).

[2]) A. a. O. S. 174.

[3]) Ganz ähnlich verhielt sich auch Trimethyläthylen (*Straus* und *Thiel* a. a. O. S. 177).

[4]) s. S. 20.

Butadien bedeutet also eine weitere Stütze für die *Kondakow*schen Anschauungen. Bei einem Kontrollversuch der nur Isobutylen und die übliche Menge Chlorzink aber kein Butylchlorid enthielt, war nach 4 Tagen keine Veränderung eingetreten. Wie *Kondakow*[1]) zeigte, findet dabei ja auch nur dann eine Reaktion statt, wenn das Isobutylen etwas Wasser enthält. Vielleicht verläuft dann die Polymerisation über ein Additionsprodukt aus Isobutylen und einer zunächst gebildeten komplexen Zinksäure.

Das Auftreten höhermolekularer Additionsprodukte bei der Umsetzung von Tertiärbutylchlorid mit Butadien lenkte die Aufmerksamkeit auf eine neue Gruppe reaktionsfähiger Alkylchloride. Das Entstehen dieser Verbindungen war ja nur so zu erklären, daß das zunächst gebildete einfache Additionsprodukt die Fähigkeit besaß, sich an ein weiteres Molekül Kohlenwasserstoff anzulagern. Das aus Butadien und Tertiärbutylchlorid zunächst entstehende Chlorocten $CH_2Cl \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$ gehört nach seiner Struktur zur Gruppe der Allylhalogenide. Es gleicht darin den früher erwähnten, durch Addition von Chlormethyläther an Butadien gebildeten Chlorpentenäthern, die ja auch imstande sind, sich an ein weiteres Molekül Kohlenwasserstoff anzulagern[2]). Diese Allylhalogenide von der allgemeinen Formel $R \cdot CHX \cdot CH:CHR'$ (X = Halogen) zeichnen sich bekanntlich durch eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit ihres Halogenatoms aus. Sie gleichen darin den vorher besprochenen tertiären Halogenalkylen und zeigen auch ebenso wie diese meist eine große Hydrolysierbarkeit. Für einige komplizierter gebaute Allylchloride ließ sich durch Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem Schwefeldioxyd auch die Fähigkeit zur Ionisierung nachweisen[3]). Es war daher mit der Möglichkeit zu rechnen, daß bei diesen Verbindungen die Polarität der Halogen-Kohlenstoffbindung genügend groß sein könnte, um ebenfalls die Anlagerung an ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu ermöglichen.

Versuche, Allylchlorid und -bromid selbst, $CH_2:CH \cdot CH_2Cl$, bzw. $CH_2:CH \cdot CH_2Br$, als die einfachsten Vertreter dieser Körperklasse an Butadien anzulagern, schlugen jedoch fehl. Auch bei Anwendung einer erheblich größeren Katalysatormenge enthielten die Ansätze nach 3- bis 4tägigem Stehen neben unverändertem Ausgangsmaterial nur Spuren eines braunen, viscosen, nicht mehr destillierbaren Oels.

Ganz anders verhielten sich aber schon die nächst höheren Homologen des Allylchlorids, die Crotylhalogenide. Die Darstellung dieser

[1]) Journ. prakt. Chem. (2) 38, 467 (1893).
[2]) s. S. 11.
[3]) *Straus* und *Dützmann*, Journ. prakt. Chem. (2) 103, 1 (1921).

Körper erfolgte durch Anlagerung von Halogenwasserstoff an Butadien. Die Darstellung des Crotylbromids ist in dem Französischen Patent Nr. 653 338[1]) durch Einwirkung einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig auf den Kohlenwasserstoff beschrieben. Die Angaben konnten auch hinsichtlich der vorzüglichen Ausbeute völlig bestätigt werden. Die Uebertragung auf eine analoge Darstellung des Chlorids gab aber keine befriedigenden Resultate, was wohl mit der geringeren Konzentration des Chlorwasserstoffs in seiner gesättigten Eisessig-Lösung zusammenhängen dürfte[2]). Selbst nach 20stündigem Schütteln wurden bei dieser Darstellung nur Ausbeuten von 32% d. Th. erreicht[3]).

Als Reaktionsprodukt erhält man ein von 64—85° übergehendes Gemisch von primärem und sekundärem Chlorid[4]), was einer gleichzeitigen Anlagerung des Chlorwasserstoffs in 1,2- und in 1,4-Stellung entspricht:

$$CH_2{:}CH\cdot CH{:}CH_2 + HCl \rightarrow \underset{\text{XXI}}{CH_3\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot Cl} + \underset{\text{XXIII}}{CH_2{:}CH\cdot CHCl\cdot CH_3}$$

Aus diesem Gemisch lassen sich durch sehr langwieriges Fraktionieren die reinen Isomeren vom Siedep. 64° und 85° darstellen. Sie sind wesentlich beständiger als die entsprechenden Bromide, zeigen aber auch die ihnen als Allylchloriden zukommenden wechselseitigen Umlagerungen. Beim Aufbewahren der reinen Verbindungen machte sich das noch nicht sehr bemerkbar. Nach 5tägigem Stehen hatte sich nur das primäre Chlorid etwas umgelagert; das sekundäre war unverändert geblieben. Sehr rasch trat aber wieder Umwandlung in Gegenwart kleiner Mengen Chlorzink oder Zinntetrachlorid ein. Beide Chloride wandeln sich dabei etwa zur Hälfte in den isomeren Körper um, sodaß von beiden Seiten das gleiche Gemisch entsteht, das man auch bei der Darstellung aus Butadien und Chlorwasserstoff erhält. Für die Addition des Crotylchlorids an ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die zunächst untersucht wurde, war danach die Anwendung der reinen Isomeren unnötig, da in Gegenwart der dabei zugesetzten Metallchloride ja doch sogleich wieder Umlagerung in das Gleichgewichtsgemisch eintreten würde.

Als erstes wurde die Anlagerung an Butadien versucht: Bleibt Crotylchlorid mit einem Ueberschuß des Kohlenwasserstoffes und mit Chlorzink als Katalysator in einer verschlossenen Röhre stehen, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich braun. Nach 4 Tagen erhält man noch 30% des angewandten Butadiens und 26% des Crotylchlorids unverändert

[1]) C. 1929, I, 3141.

[2]) Vgl. *Anschütz*, B. 11, 1221, ferner *Hell* und *Mühlhäuser*, B. 12, 735.

[3]) Eine verbesserte Darstellung des Crotylchlorids ist inzwischen zum Patent angemeldet worden.

[4]) Vgl. *Baudrenghien*, Bull. Soc. Chim. Belg. 31, 160 (1922) (C. 1923, I, 191).

zurück. Das Additionsprodukt von der Zusammensetzung $C_8H_{13}Cl$ stellt eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit dar, die unter 12 mm von 60—70° siedet und Permanganat stark entfärbt. Die Ausbeute beträgt 20% d. Th. Es liegt hier, wie der unscharfe Siedepunkt zeigt, wieder ein Gemisch von Isomeren vor. Da sowohl das primäre, wie auch das sekundäre Crotylchlorid reagiert haben kann, und sich beide Körper an Butadien wieder in 1,2- und in 1,4-Stellung anlagern können, so sind für das Auftreten von Isomeren 4 Möglichkeiten gegeben:

$CH_2:CH\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_3$ XXIII
$CH_2Cl\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_3$ XXIV
$CH_2:CH\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH_2$ XXV
$CH_2Cl\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH_2$ XXVI

Bei der geringen Ausbeute war eine Trennung der Isomeren und weiterhin ein Konstitutionsbeweis nicht möglich. Nach den Ergebnissen der später zu besprechenden Anlagerung des Crotylchlorids an Isobutylen ist es wahrscheinlich, daß nur das primäre Chlorid XXI reagiert hat, und daß das erhaltene Additionsprodukt vom Siedep.$_{12}$: 60—70° ein Gemisch der beiden Chlor-octa-diene XXIII und XXIV darstellt.

Auch diese Körper sind wieder Allylchloride. Sie mußten also auch die Fähigkeit besitzen, sich an ein weiteres Molekül Butadien anzulagern. Die durch Zusammentreten von einem Mol des Chlorids mit zwei Mol Kohlenwasserstoff gebildeten Verbindungen ließen sich aus dem nach Isolierung der Chlor-octa-diene in beträchtlicher Menge zurückbleibenden, braunen, viscosen Rückstand als eine unter 0,1 mm von 60—70° übergehende, farblose Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{12}H_{19}Cl$ eines Chlor-dodeca-triens abtrennen. Die Ausbeute betrug allerdings nur 4% d. Th. Unter der Annahme, daß auch hier nur das primäre Chlor-octa-dien XXIV weiterreagiert hat, liegt ein Gemisch der folgenden 2 Isomeren vor:

$CH_2Cl\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_3 + CH_2:CH\cdot CH:CH_2 \rightarrow$
XXIV

$CH_2:CH\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_3$ XXVII
bzw.: $CH_2Cl\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_3$ XXVIII

Der ganz andersartige Verlauf der Umsetzung von Crotylchlorid und Butadien bei Verwendung von Zinntetrachlorid als Katalysator soll später eingehend besprochen werden[1]).

Der Ersatz von Chlor durch Brom bewirkte auch hier ebenso wie bei den tertiären Butylhalogeniden keine Steigerung der Ausbeute. Die beiden Crotylbromide lagern sich wesentlich rascher als die entspre-

[1]) s. S. 29.

chenden Chloride um und sind bei Zimmertemperatur schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit in das Gleichgewichtsgemisch von primärem und sekundärem Bromid übergegangen, das in dieser Form daher auch bei den Additionen zur Anwendung kam[1]):

$$\underset{\text{XXIX}}{CH_2Br\cdot CH{:}CH\cdot CH_3} \rightleftharpoons \underset{\text{XXX}}{CH_2{:}CH\cdot CHBr\cdot CH_3}$$

Die Umsetzung mit Butadien verläuft bei Gegenwart von Chlorzink ganz ähnlich der des Chlorids: Im Verlauf von 5 Tagen färbt sich der Ansatz allmählich rotbraun. 30% des angesetzten Kohlenwasserstoffs und 10% des Bromids werden unverändert zurückerhalten. Das Additionsprodukt von der Zusammensetzung $C_8H_{13}Br$ eines Brom-octa-diens ist eine farblose ähnlich wie das Chlorid riechende Flüssigkeit, die unter 11 mm von 77—79° siedet und Permanganat stark entfärbt. Die Ausbeute betrug 19% d. Th. Ein Konstitutionsbeweis wurde nicht durchgeführt. Da der Siedepunkt nicht ganz scharf ist, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen, ob der Körper einheitlich ist; vielleicht liegt ein konstant siedendes Gemisch vor. Unter der Annahme, daß das primäre Bromid XXIX reagiert hat, und die Addition gleichzeitig in 1,2- und in 1,4-Stellung erfolgt ist, käme den isomeren Brom-octa-dienen die folgende Konstitution zu:

$CH_2{:}CH\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH{:}CH\cdot CH_3$ XXXI

bzw. $CH_2Br\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH{:}CH\cdot CH_3$ XXXII

Auch hier entstehen in erheblicher Menge höhersiedende Körper, die offenbar ebenfalls höhermolekularen Additionsprodukten ihre Entstehung verdanken. Rein hat sich aber auch das zunächst zu erwartende Brom-dodeca-trien nicht isolieren lassen. Es ist aber wahrscheinlich in den unter 14 mm von 140—150° siedenden Anteilen enthalten. Zinntetrachlorid versagt hier als Katalysator ebenso wie bei den Ansätzen mit Tertiär-Butylbromid[2]).

Bei den im vorangehenden besprochenen Umsetzungen der Crotylhalogenide mit Butadien entstehen immer Gemische von Isomeren, deren Trennung bei den zur Verfügung stehenden geringen Mengen nicht möglich war. Theoretisch bestand ja die Möglichkeit zur Bildung von 4 Isomeren, denn 2 Isomere sind durch die Anwendung des Gleichgewichtsgemisches der primären und sekundären Körper gegeben, 2 weitere dadurch, daß jedes der Halogenide sich wieder in 1,2- und in 1,4-Stellung an Butadien anlagern kann. Diese zweite Möglichkeit

[1]) Vgl. *Young* und *Winstein* Journ. Amer. Chem. Soc. 57, 2013 (1935).
[2]) Vgl. S. 14.

konnte ausgeschlossen werden, wenn die Addition der Crotylhalogenide auf einen einfach ungesättigten Kohlenwasserstoff übertragen wurde, bei dem die Addition nur in einer Richtung vor sich gehen konnte. Gleichzeitig konnte dann aber auch die Frage entschieden werden, ob beide im Gleichgewicht vorhandene Formen der Crotylhalogenide reagieren oder ob nur eine der beiden Verbindungen die Addition eingeht. In diesem Fall war ein einheitliches Additionsprodukt zu erwarten, und die Aufklärung seiner Konstitution mußte dann auch weiterhin ergeben, welche der beiden Formen reagiert hatte.

Zur Prüfung des Sachverhaltes diente die Umsetzung von Crotylchlorid mit Isobutylen, bei dem für das Additionsprodukt nur die beiden folgenden Formeln in Frage kommen:

$$(CH_3)_2C{:}CH_2 \quad \begin{matrix} + CH_3\cdot CH{:}CH\cdot CH_2Cl = (CH_3)_2CCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH{:}CH\cdot CH \\ \text{XXI} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \text{XXXIII} \\ + CH_2{:}CH\cdot CHCl\cdot CH_3 = (CH_3)_2CCl\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH{:}CH_2 \\ \text{XXII} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \text{XXXIV} \end{matrix}$$
$$\text{XVIII}$$

Isobutylen ließ sich mit dem Gemisch der beiden Crotylhalogenide bei Gegenwart von Chlorzink als Katalysator leicht in Reaktion bringen. Der Kohlenwasserstoff war, wie immer, in einem kleinen Ueberschuß über die molare Menge vorhanden. Im Verlauf von 6 Tagen hatte sich der Ansatz allmählich rotbraun gefärbt. Isobutylen war nicht mehr vorhanden; auch das Crotylchlorid war bis auf einen sehr kleinen Rest verbraucht. Dagegen hatte sich eine erhebliche Menge Tertiär-Butylchlorid gebildet, wie es den allgemein beim Zusammentreffen von Alkylchloriden mit Isobutylen gemachten Erfahrungen entspricht[1]). Wie im folgenden gezeigt wird, stammt der zu seiner Bildung erforderliche Chlorwasserstoff hier nicht aus einem Additionsprodukt, sondern aus dem Crotylchlorid selbst, das dabei in Butadien übergeht:

$$(CH_3)_2C{:}CH_2 \quad \begin{matrix} + CH_3\cdot CH{:}CH\cdot CH_2Cl \\ + CH_2{:}CH\cdot CHCl\cdot CH_3 \end{matrix} = (CH_3)_3CCl + CH_2{:}CH\cdot CH{:}CH_2$$

Dadurch sind nun Nebenreaktionen zwangsläufig gegeben: Einmal geht, wie bereits besprochen wurde[2]), Isobutylen bei Gegenwart des tertiären Butylchlorids in seine Polymeren über. Diisobutylen ist bei der Reaktion auch sicher entstanden, wenn es auch nicht ganz rein herausfraktioniert werden konnte. Zweitens vermag aber auch das entstandene Butadien sowohl Tertiär-Butylchlorid als auch Crotylchlorid anzulagern; es mußte bei der Anwesenheit von Butadien im Reaktionsgemisch daher auch mit dem Auftreten seiner Additionsprodukte mit

[1]) Vgl. S. 15.
[2]) Vgl. S. 15.

diesen beiden Chloriden gerechnet werden. Das in einer Ausbeute von 21% d. Th. erhaltene Reaktionsprodukt war eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep.$_{10}$: 46—48°. Seine Analyse ergab die zu erwartende Zusammensetzung $C_8H_{15}Cl$ eines Chlor-octens. Dies besagt aber wenig, da auch das aus Tertiär-Butylchlorid und Butadien entstehende Additionsprodukt vom Siedep.$_{10}$: 46° die gleiche Zusammensetzung besitzt[1]). Seine Anwesenheit konnte also sehr leicht den etwas unscharfen Siedepunkt des gebildeten Körpers bewirkt haben. Eine Trennung durch Destillation war bei der Lage der Siedepunkte natürlich nicht möglich; der Nachweis, daß tatsächlich ein Gemisch vorliegt, konnte aber auf andere Weise erbracht werden:

Das aus Butadien und Tertiär-Butylchlorid gebildete Additionsprodukt vom Siedep.$_{10}$: 46° spaltet, wie schon erwähnt worden ist, auch bei mehrtägigem Schütteln mit Wasser kein Halogen ab. Die aus Crotylchlorid und Isobutylen zu erwartende Verbindung besitzt aber, einerlei welches der beiden Chloride reagiert hat, ein tertiär gebundenes Chloratom[2]) und sollte daher ziemlich leicht und vor allem vollständig hydrolysieren. Die Anwesenheit eines nichthydrolysierbaren Chlorids mußte sich dann beim Schütteln mit Wasser durch ein vorzeitiges Stehenbleiben der Reaktion bemerkbar machen. Bei der Hydrolyse einer Probe des erhaltenen Reaktionsproduktes stieg nun die Menge des abgespaltenen Chlorwasserstoffes im Verlauf von 24 Stunden auf 85% d. Th. und blieb bei diesem Wert auch nach 48 Stunden stehen. Danach besteht also die Fraktion vom Siedep.$_{10}$: 46° — 48° zu 15% aus dem Chlorocten XI vom Siedep.$_{10}$: 46° und zu 85% aus dem erwarteten Additionsprodukt aus Crotylchlorid und Isobutylen (XXXIII bzw. XXXIV).

Die Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln hat sich durch die Ueberführung des Chlorids in dem ihm entsprechenden gesättigten Alkohol führen lassen, da die beiden Verbindungen, die dabei entstehen konnten, bekannt und leicht zugänglich waren:

| A | B |
|---|---|
| $(CH_3)_2CCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH{:}CH\cdot CH_3$ | $(CH_3)_2CCl\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH{:}CH_2$ |
| XXXIII | XXXIV |
| ↓ | ↓ |
| $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH{:}CH\cdot CH_3$ | $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH{:}CH_2$ |
| XXXV | XXXVI |
| ↓ | ↓ |
| $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ | $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$ |
| XXXVII | XXXVIII |

[1]) s. S. 12.

[2]) Unter der auch sonst bestätigten Annahme, daß das Halogen nur an das wasserstoffreie C-Atom treten wird.

Hatte das primäre Crotylchlorid XXI reagiert (A), so mußte ihm das 2-Methyl-heptanol-2 (XXXVII) entsprechen, während die Addition des sekundären Chlorids XXII zum 2,4-Dimethyl-hexanol-2 (XXXVIII) führen mußte (B). Zunächst wurde das Chlorid durch direktes Schütteln mit Wasser in den ungesättigten Alkohol (XXXV bzw. XXXVI) übergeführt. Durch Destillation ließ sich nun das nicht hydrolysierende Chlorid von dem höhersiedenden Carbinol als Vorlauf leicht abtrennen. Das Chlor-octen XI vom Siedep.$_{10}$: 46° war daraus bei der geringen zur Verfügung stehenden Menge nicht rein zu isolieren. Die Anwesenheit eines nicht hydrolysierbaren Chlorids ist aber jedenfalls bewiesen und läßt bei dem beobachteten Siedepunkt kaum einen Zweifel, daß es sich dabei um das aus Tertiär-Butylchlorid und Butadien entstehende Additionsprodukt handelt.

Das Octenol (XXXV bzw. XXXVI) ist eine farblose, sehr angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep.$_{15}$: 67°, die Permanganat stark entfärbt. Die Ausbeute, berechnet auf das hydrolysierende Chlorid betrug 65% d. Th. Es bildet ein in feinen, gelblich-weißen Nadeln kristallisierendes p-Nitrobenzoat vom Schmelzp. 66,5°.

Unter Verwendung von Palladiummohr als Katalysator ließ sich das Octenol leicht zu einem gesättigten Alkohol hydrieren. Die entstehende Verbindung von der Zusammensetzung $C_8H_{17}OH$ ist eine farblose Flüssigkeit von sehr angenehmem, blütenartigen Geruch, die unter 760 mm bei 163° siedet. Zur weiteren Charakterisierung wurde das p-Nitrobenzoat dargestellt, das in gelblichweißen Nadeln vom Schmelzp. 54,5° kristallisiert. Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Eigenschaften des erhaltenen Octanols und der beiden zu Vergleichszwecken dargestellten Alkohole XXXVII bzw. XXXVIII, die nach bekannten Verfahren leicht zugänglich sind, so daß nur die bisher nicht beschriebenen p-Nitrobenzoate neu dargestellt werden mußten. Die angegebenen Siedepunkte sind in der gleichen Apparatur bestimmt worden und nicht korrigiert:

| Substanz: | Siedep.$_{760}$: | Schmelzp. des p-Nitrobenzoats: |
|---|---|---|
| Octanol aus dem Additionsprodukt . . . . . | 163° | 54,5° |
| 2-Methyl-heptanol-2 (XXXVII) . . . . . | 163° | 54,5° |
| 2,4-Dimethyl-hexanol-2 (XXXVIII) . . . . . | 154° | 41° |

Da auch die Mischprobe der beiden p-Nitrobenzoate vom Schmelzp. 54,5° keine Depression ergab, ist eindeutig bewiesen, daß das aus dem Additionsprodukt von Crotylchlorid an Isobutylen erhaltene Octanol mit dem 2-Methyl-heptanol-2 (XXXVII) identisch ist. Der zuerst erhaltene ungesättigte Alkohol stellt demnach ein 2-Methyl-hepten-5-ol-2 (XXXV) und das Additionsprodukt selbst ein 2-Chlor-2-methyl-hepten-5

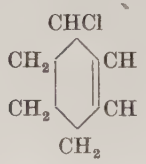
(XXXIII) dar. Es ist also durch Addition des primären Crotylchlorids XXI an Isobutylen entstanden, wobei die Einheitlichkeit des erhaltenen Körpers die Anwesenheit eines durch Reaktion des sekundären Chlorids XXII gebildeten Isomeren XXXIV völlig ausschließt. Für die Anlagerung an Isobutylen ist damit bewiesen, daß von den beiden isomeren Crotylchloriden ausschließlich die primäre Verbindung reagiert hat. Aus Analogiegründen ist die gleiche Annahme dann auch für die Umsetzung der Crotylhalogenide mit Butadien gemacht worden, und weiterhin wurde in dieser Arbeit überall dort, wo ein Gemisch sich ineinander umlagernder primärer und sekundärer Allylhalogenide zur Einwirkung kam, die Umsetzung so formuliert, als wenn nur der primäre Körper reagiert hat. Es sei aber nochmals darauf hingewiesen, daß der experimentelle Beweis bisher nur für die Addition des Crotylchlorids an Isobutylen erbracht worden ist.

In diesem Zusammenhang ist es sehr merkwürdig, daß solche primären Allylchloride, bei denen kein sekundäres Chlorid durch Umlagerung entstehen kann, sich nicht an die Aethylenbindung addieren lassen. Das Versagen von Allylchlorid bzw. -bromid wurde schon erwähnt. Ebenso wenig ließ sich Isobutenylchlorid $CH_2{:}C(CH_3)\cdot CH_2Cl$ (XXXIX), das sich auch nicht zu einem sekundären Chlorid umlagern kann, mit Butadien oder Isobutylen in Reaktion bringen. Ein Ansatz mit Styrol enthielt neben unverändertem Ausgangsmaterial nur eine kleine Menge eines nicht mehr destillierbaren braunen Harzes, von dem es aber nicht feststeht, ob es wirklich unter Mitwirkung des Chlorids entstanden ist; dieses wurde nämlich bei der Umsetzung fast vollständig zurückerhalten.

Die danach mögliche Vorstellung, daß nur die primären Allylchloride zu Additionen befähigt sind, die sich auch in sekundäre Verbindungen umlagern können, ließ sich jedoch nicht aufrechterhalten, da auch Chloride, die dieser Definition entsprachen, sich nicht addieren ließen: So war z. B. bei der Umsetzung von Cinnamylchlorid $C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CH_2Cl$ (XXXX) mit Butadien kein Additionsprodukt zu isolieren. Nach mehrtägigem Stehen enthielt der Ansatz neben unverändertem Ausgangsmaterial nur eine nicht unbeträchtliche Menge eines braunen, nicht mehr destillierbaren Harzes, das sein Entstehen aber möglicherweise einer Reaktion des Chlorids mit dem Katalysator verdankt. Bei der Einwirkung von Chlorzink auf Cinnamylchlorid setzt nämlich bald unter starker Erwärmung eine heftige Chlorwasserstoff-Entwicklung ein. Die Flüssigkeit färbt sich dabei tief violett und ist nach kurzer Zeit in ein festes, nicht mehr fließendes Harz verwandelt[1]).

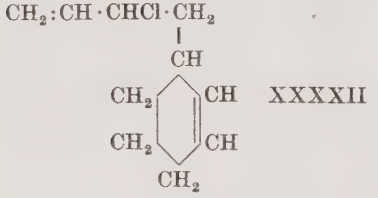
[1]) Vgl. dazu die bei der Einwirkung von Zinntetrachlorid auf Benzylchlorid stattfindende, ähnlich verlaufende Reaktion. (*Zincke*, A. 159, 368 u. B. 2, 739; ferner D. R. P. 280 595 [C. 1915, I, 71]).

Während beim Cinnamylchlorid also der Fall vorliegt, daß ein primäres und umlagerungsfähiges Allylchlorid nicht reagiert, zeigte es sich, daß andererseits cyclische, rein sekundäre Allylchloride, deren Umlagerung auch nur wieder zu der gleichen sekundären Verbindung führen kann, hervorragend zur Addition befähigt sind. Die Versuche sind zunächst mit dem 1-Chlor-cyclohexen-2 ausgeführt worden, das durch Anlagerung vom Chlorwasserstoff an Cyclohexadien-1,3 leicht darzustellen ist:

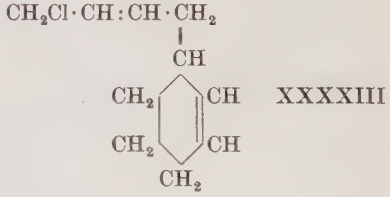



XXXXI

Der Ansatz mit Butadien und mit Chlorzink als Katalysator färbte sich im Verlauf von 4 Tagen allmählich hell rotviolett. Der Kohlenwasserstoff war fast vollständig verbraucht; dagegen wurden noch 36% des angewandten Chlorids unverändert zurückerhalten. Das Additionsprodukt von der erwarteten Zusammensetzung $C_{10}H_{15}Cl$ ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, vom Siedep.$_{0,1}$: 60°, die Permanganat stark entfärbt und beim Schütteln mit Wasser praktisch kein Halogen abspaltet. Die Ausbeute betrug 35% d. Th. Da die Anlagerung an Butadien wieder in 1,2- oder in 1,4-Stellung erfolgt sein kann, kommen für den Körper die beiden folgenden Formeln in Frage:

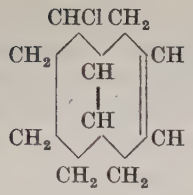



XXXXII




XXXXIII

Die in der üblichen Weise durchgeführte Oxydation mit Permanganat brachte jedoch bis jetzt nicht die gewünschte Aufklärung, da überhaupt keine wohldefinierten Abbauprodukte erhalten wurden. Es war daher auch daran zu denken, daß die Addition vielleicht in ganz anderer Weise, nämlich nach dem Schema einer Dien-Synthese erfolgt war, unter der Annahme, daß die Doppelbindung des Cyclohexens durch das Halogen so stark aktiviert wird, daß eine Anlagerung an Butadien stattfinden kann. Es müßte dann ein bicyclisches Additionsprodukt entstanden sein, das zum Unterschied von den in üblicher Weise formulierten Verbindungen XXXXII bzw. XXXXIII nur eine Doppelbindung enthält:

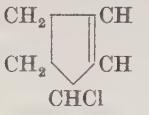


XXXXIV

Es wurde daher versucht, die Zahl der im Molekül enthaltenen Doppelbindungen durch Titration mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff zu bestimmen. Dabei fand aber auch Substitution unter Bildung erheblicher Mengen von Bromwasserstoff statt, was vielleicht auf das Vorhandensein tertiär gebundenen Wasserstoffes zurückgeführt werden kann. Jedenfalls war dadurch eine genügend scharfe Titration nicht möglich, sodaß zunächst noch keine Entscheidung für eine der beiden Möglichkeiten des Additionsverlaufs zu treffen ist.

Ein höhermolekulares Additionsprodukt wurde hier aus dem verbleibenden Rückstand nicht rein dargestellt. Es ist aber wahrscheinlich in den unter 0,2 mm von 72—146° übergehenden Anteilen enthalten. Seine Isolierung würde natürlich für die Aufklärung des Reaktionsverlaufs sehr wesentlich sein, da es nur durch Weiterreagieren der als Allylchloride additionsfähigen Formen XXXXII bzw. XXXXIII nicht aber der bicyclischen Verbindung XXXXIV entstanden sein könnte.

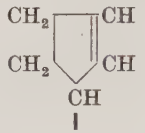
Die Versuche sind dann noch auf das entsprechende Cyclopentenderivat, das 1-Chlor-cyclopenten-2 ausgedehnt worden, das durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an Cyclopentadien leicht zugänglich ist:



XXXXV

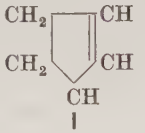
Der Ansatz des sehr unbeständigen Chlorids mit Butadien in Gegenwart von Chlorzink als Katalysator war nach 4 Tagen tiefviolett gefärbt. Der Kohlenwasserstoff war völlig verbraucht; von dem Chlorid wurde nur eine sehr kleine Menge unverändert zurückerhalten. Abweichend von der Norm wurde hier etwas freier Chlorwasserstoff beobachtet. Das in einer Ausbeute von 41% des Ansatzes leicht zu isolierende Reaktionsprodukt siedete unter 19 mm konstant bei 91°. Es war eine fast farblose Flüssigkeit, die Permanganat stark entfärbte und beim Schütteln mit Wasser praktisch kein Halogen abspaltete. Die Chlorbestimmung ergab jedoch für ein Additionsprodukt von der erwarteten Zusammensetzung $C_9H_{13}Cl$ viel zu niedrige Werte, für die sich keine Formel aufstellen ließ. Trotz des scharfen Siedepunktes ist der Körper also nicht einheitlich; wahrscheinlich ist ein chlorfreier Kohlenwasserstoff beigemengt, der sich

durch Destillation nicht abtrennen läßt. Sein Entstehen hängt vielleicht mit dem erwähnten Auftreten von Chlorwasserstoff zusammen. Es wäre z. B. denkbar, daß aus dem Cyclopentenylchlorid hierbei Cyclopentadien und Dicyclopentadien entstanden sind und daß diese sich nach dem Schema der Dien-Synthese an Butadien angelagert haben. Daß jedoch ein Additionsprodukt aus Butadien und dem Chlorid überhaupt entstanden ist, kann nach den Eigenschaften des erhaltenen Körpers als sicher angenommen werden. Eine Abtrennung der Verunreinigung läßt sich vielleicht auch hier durch Ueberführung des gebildeten Chlorids (XXXXVI bzw. XXXXVII) in das Carbinol erreichen[1]). Für die Konstitution des Additionsproduktes kommen wieder 2 Formen in Frage, entsprechend einer Anlagerung in 1,2- und in 1,4-Stellung an das Butadien:



$CH_2{:}CH{\cdot}CHCl{\cdot}CH_2$

XXXXVI



$CH_2Cl{\cdot}CH{:}CH{\cdot}CH_2$

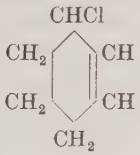
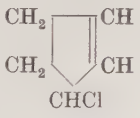
XXXXVII

Aus dem in beträchtlicher Menge entstandenen viscosen Rückstand ließ sich noch eine unter 18 mm von 110—175° übergehende Fraktion abtrennen, die vielleicht ein höhermolekulares Additionsprodukt enthält, das aber bisher nicht isoliert wurde.

Der Versuch, die Additionsfähigkeit der Allylchloride in eine einfache Beziehung zum Bau ihres Moleküls zu bringen, war also nicht durchführbar, da, wie gezeigt wurde, sowohl primäre als sekundäre, umlagerungsfähige und nicht umlagerungsfähige Verbindungen imstande sind, sich an die Aethylenbindung anzulagern. Etwas übersichtlicher ist das Bild, das man erhält, wenn man die Additionsfähigkeit dieser Verbindungen mit der allgemeinen Reaktionsfähigkeit ihres Halogenatoms in Beziehung zu setzen sucht. Am einfachsten geschieht dies durch Untersuchung der Geschwindigkeit, mit der das Halogen dieser Körper beim Schütteln mit Wasser hydrolysiert. Ich habe daher alle in dieser Arbeit zu Additionsversuchen verwandten Chloride nach einer einfachen, aber für den vorliegenden Zweck genügend genauen Methode[2]) auf ihre Hydrolysierbarkeit geprüft. Die Ergebnisse sind in der auf der folgenden Seite gegebenen Tabelle zusammengestellt. Dabei ist in der letzten Spalte mit + bzw. — angegeben, ob das betreffende Chlorid addiert werden

[1]) Vgl. S. 21.

[2]) Die Einzelheiten der Methode sind im Versuchsteil S. 64 eingehend beschrieben.

| Substanz: | Hydrolyse in Proc. d. Th. nach Stunden: | | | | | | Additionsfähigkeit: |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ¼ | ½ | 1 | 3 | 6 | 24 | |
| 1. Allylchlorid $CH_2:CH\cdot CH_2Cl$ . . . . . | | | | | | 4 | — |
| 2. Isobutenylchlorid $CH_2:C(CH_3)\cdot CH_2Cl$. . . . . | | | | | | 8 | — |
| 3. Cinnamylchlorid $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2Cl$ . . . . . | 36 | 67 | 100 | | | | — |
| 4. Tertiär-Butylchlorid $(CH_3)_3CCl$ . . . . . | 100 | | | | | | + |
| 5. Crotylchlorid, primär $CH_2Cl\cdot CH:CH\cdot CH_3$ . . . . . | 16 | 32 | 62 | 92 | 100 | | + |
| 6. Crotylchlorid, sekundär $CH_2:CH\cdot CHCl\cdot CH_3$ . . . . . | 27 | 46 | 71 | 92 | 100 | | — |
| 7. Chlorpentenäther, primär $CH_2Cl\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OCH_3$ . . | | 8 | 13 | 27 | | 81 | (+) |
| 8. Chlorpentenäther, sekundär $CH_2:CH\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OCH_3$ . . | | 9 | 16 | 36 | | 92 | (+) |
| 9. 1-Chlor-cyclohexen-2 . . . . .  | 100 | | | | | | + |
| 10. 1-Chlor-cyclopenten-2 . . . . .  | 100 | | | | | | (+) |
| 11. 1-Chlor-5,5-dimethylhexen-2 $CH_2Cl\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_3$ . . . | | | | | | 2 | + |
| 12. Additionsprodukt aus 1-Chlor-cyclohexen-2 u. Butadien (XXXXII bzw. XXXXIII) . . . . . | | | | | | 5 | (+) |
| 13. Additionsprodukt aus 1-Chlor-cyclopenten-2 u. Butadien (XXXXVI bzw. XXXXVII) . . . . . | | | | | | 5 | (+) |

konnte oder nicht. In den Fällen, wo ein Gemisch primärer und sekundärer Allylchloride zur Anwendung kam und nicht feststeht, welche der beiden Formeln reagiert hat, ist das + Zeichen eingeklammert, ebenso auch dort, wo Additionsprodukte zwar beobachtet, aber noch nicht rein isoliert worden sind.

Es zeigt sich zunächst, daß alle Chloride, mit denen Additionen gelungen sind, wie Tertiär-Butylchlorid (4), Crotylchlorid (5 und 6), die Chlorpentenäther (7 und 8) und die cyclischen Chloride (9 und 10) auch verhältnismäßig rasch hydrolysieren. Ebenso stimmt die außerordentlich schwache Hydrolysierbarkeit von Allylchlorid (1) und Isobutenylchlorid (2) mit dem negativen Verhalten dieser Körper bei den Additionsversuchen überein. Eine völlige Parallele zwischen Additionsfähigkeit und Hydrolysierbarkeit besteht jedoch nicht. So zeigt z. B. das Cinnamylchlorid (3) eine sehr rasche Hydrolysierbarkeit, obwohl es bei der Umsetzung mit Butadien kein Additionsprodukt lieferte. Auch die Unterschiede im Verhalten der beiden Crotylchloride (5 und 6) kommen bei der Hydrolyse nicht zum Ausdruck: Es ließ sich ja für ihre Reaktion mit Isobutylen beweisen, daß nur das primäre Chlorid reagiert, während hier beide Chloride in der gleichen kurzen Zeit vollständig hydrolysiert sind, und die Anfangswerte sogar zeigen, daß das sekundäre Chlorid (6) sich zunächst erheblich rascher als das primäre (5) umsetzt.

Weitere Unstimmigkeiten ergeben sich, wenn man das Verhalten einiger der mit Butadien erhaltenen Additionsprodukte untersucht, die als Allylchloride bekanntlich auch die Fähigkeit besitzen, sich unter Bildung höhermolekularer Verbindungen an ein weiteres Molekül Kohlenwasserstoff anzulagern. So hydrolysiert z. B. das aus Tertiär-Butylchlorid und Butadien gebildete Chlorocten (11) praktisch überhaupt nicht; das bei der Addition aber gleichfalls auftretende Chlordodeca-dien[1]) beweist eindeutig seine Reaktionsfähigkeit. Das gleiche gilt für die Additionsprodukte von Chlor-cyclohexen, bzw. -penten an Butadien (12 und 13); allerdings sind hier die höhermolekularen Verbindungen noch nicht rein erhalten worden.

Wenn somit auch keine restlose Uebereinstimmung zwischen Additionsfähigkeit und Hydrolysierbarkeit zu beobachten war, so bewies die Untersuchung doch erneut die große Reaktionsfähigkeit vieler Allylchloride. Interessant ist dabei vor allem, wie stark die Hydrolyse des Halogens in diesen Verbindungen vom Bau des Moleküls und von der Natur der substituierenden Gruppen abhängt. Eine eingehendere Untersuchung dieser Zusammenhänge wird sicherlich außer den in dieser Arbeit beschriebenen Beispielen noch zur Auffindung einer ganzen Reihe

[1]) Vgl. S. 13.

reaktionsfähiger Allylchloride führen. Wahrscheinlich wird sich dann auch durch Anwendung höherer Drucke und Temperaturen, sowie durch Variierung der Katalysatoren eine Verbesserung der manchmal recht unbefriedigenden Ausbeuten erreichen lassen.

## Ueber die Bildung hochmolekularer Verbindungen bei der Einwirkung von Alkylchloriden auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Bei fast allen bisher beschriebenen Umsetzungen verblieb nach Isolierung der destillierbaren Reaktionsprodukte ein mehr oder minder großer viscoser Rückstand, dessen Menge meist erheblich von der Wahl des angewandten Katalysators abhing. So stieg z. B. bei der Umsetzung von Tertiär-Butylchlorid mit Butadien, die bei Anwendung von Zinntetrachlorid an Stelle von Chlorzink erhaltene Ausbeute an nicht mehr destillierbaren Produkten auf das Siebenfache. Besonders stark wirkte sich diese Eigenschaft des Zinntetrachlorids, die Bildung höhermolekularer Verbindungen zu begünstigen, bei der Umsetzung von Crotylchlorid mit Butadien aus. Während bei dieser Reaktion die Menge des mit Chlorzink erhaltenen braunen, viscosen Rückstandes nur 17% des Ansatzes betrug, liefert der gleiche Ansatz mit Zinntetrachlorid überhaupt keine destillierbaren Anteile mehr: Läßt man Crotylchlorid mit einem Ueberschuß an Butadien und Zinntetrachlorid als Katalysator stehen, so färbt sich die Lösung bald braun und ist im Verlauf von 20 Stunden vollständig zu einem festen, gelbbraunen Harz erstarrt, das so spröde ist, daß man es pulvern kann. Es ist chlorhaltig und in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich, vermag jedoch etwas Lösungsmittel in sich aufzunehmen und bildet dann eine weiche elastische Masse. Wird der Ueberschuß an Kohlenwasserstoff stark erhöht, sodaß auf ein Mol Crotylchlorid 3 Mole Butadien kommen, so waren nach 24 Stunden neben wenig Butadien noch 30% des angewandten Chlorids unverändert; statt eines festen Harzes bleibt jetzt aber als Rückstand ein fast farbloses, honigartiges Oel, das ebenfalls chlorhaltig ist, sich aber noch in organischen Lösungsmitteln löst. Die Ausbeute betrug 50% d. Th. Das Oel gleicht in seinen Eigenschaften sehr den aus Crotylchlorid und Butadien mit Chlorzink entstandenen nicht mehr destillierbaren Rückständen; doch betrug dort die Ausbeute nur etwa ein Drittel der hier erzielten.

Wie wir früher gesehen haben, sind die bei der Anlagerung eines Alkylchlorids an Butadien zunächst entstehenden einfachen Additionsprodukte befähigt, sich an ein weiteres Molekül Kohlenwasserstoff anzulagern, da sie nach ihrer Konstitution zur Gruppe der Allylchloride gehören. Die höhermolekularen Verbindungen sind bei allen Umsetzun-

gen mit Butadien beobachtet und in den meisten Fällen auch rein dargestellt worden. Sie sind natürlich wieder Allylchloride und daher zur Anlagerung an ein weiteres Molekül Butadien befähigt. In dieser Weise läßt sich unbegrenzt fortfahren nach dem allgemeinen Schema:

$$R \cdot Cl + Bu \rightarrow R \cdot Bu \cdot Cl \rightarrow R \cdot (Bu)_2 \cdot Cl \rightarrow R \cdot (Bu)_n \cdot Cl \ (Bu = Butadien)$$

Additionsprodukte mit mehr als 2 Molekülen Kohlenwasserstoff waren bisher nicht zu isolieren. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß das Auftreten der vorher erwähnten hochviscosen Oele und Harze auf der Bildung solcher hochmolekularen Körper beruht. Bei Anwendung von Crotylchlorid ergibt sich noch eine weitere Vereinfachung durch die Tatsache, daß dieses Chlorid selbst durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an Butadien entsteht; für das hochpolymere Endprodukt der vorstehenden Reaktionskette kann man dann auch schreiben: $H \cdot (Bu)_n \cdot Cl$, sodaß der Vorgang als eine Polymerisation des Butadiens durch Chlorwasserstoff erscheint.

Nach dieser Auffassung würde die Bildung der hochpolymeren Oele und Harze hier ganz ähnlich vor sich gehen, wie bei der Polymerisation des Butadiens durch Alkalimetall und alkaliorganische Verbindungen. Nach den Untersuchungen von *Ziegler*[1]) findet auch dabei eine fortgesetzte Addition statt, da sowohl metallisches Natrium selbst wie auch alle seine Reaktionsprodukte mit dem Kohlenwasserstoff die Fähigkeit zur Anlagerung an Butadien besitzen:

$$Na_2 + Bu \rightarrow Na \cdot Bu \cdot Na \rightarrow Na \cdot (Bu)_2 \cdot Na \rightarrow Na \cdot (Bu)_n \cdot Na$$

Eine völlige Parallele zwischen dieser Reaktion und der Polymerisation des Butadiens in Gegenwart von Alkylhalogeniden besteht jedoch nicht. Während nämlich kleinste Mengen von Alkalimetall oder alkaliorganischen Verbindungen genügen, um die Umsetzung einzuleiten, fand bei entsprechender Verringerung der Menge des angewandten Alkylchlorids keine Reaktion mehr statt. Ein Ansatz der aus einem Teil Crotylchlorid und 30 Teilen Butadien und Zinntetrachlorid als Katalysator bestand, enthielt nach 2 Tagen nur unverändertes Ausgangsmaterial. Auch der beträchtliche Chlorgehalt der z. B. aus Crotylchlorid und Butadien erhaltenen viscosen Oele und Harze spricht dafür, daß das Chlorid hier nicht nur in katalytischen Mengen mitgewirkt hat, wie es nach obigem Schema der Fall sein müßte, sondern daß mehr oder weniger häufig sich Moleküle des Chlorids irgendwie in die Polymerisationskette einfügen. In diesem Zusammenhang sei auch ausdrücklich darauf hingewiesen, daß eine Polymerisation des Butadiens allein in Gegenwart von Chlorzink oder Zinntetrachlorid nie zu beobachten war.

[1]) Ztschr. angew. Chem. 49, 499 (1936).

Nach mehrtägigem Stehen enthielten diese Ansätze immer nur völlig unveränderten Kohlenwasserstoff.

Einen Hinweis auf eine zweite Reaktion, die sich möglicherweise in das einfache Polymerisationsschema einschiebt und auch den Verbrauch des Crotylchlorids erklärt, lieferte nun die Beobachtung, daß Allylchloride nicht nur mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen, sondern auch mit sich selbst reagieren können. Ich wurde auf diese Reaktion aufmerksam durch die intensiven orange- und violettbraunen Färbungen, die immer auftreten, wenn Allylhalogenide mit wasserfreien Metallchloriden, wie Chlorzink oder Zinntetrachlorid zusammentreffen. Genauer untersucht ist diese Umsetzung bisher nur beim Crotylchlorid: Läßt man das Chlorid mit etwas Chlorzink nach gutem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen, so setzt die Reaktion, kenntlich an einer vom Katalysator ausgehenden Braunfärbung sofort ein. Nach 4 Tagen ist eine braunschwarze, undurchsichtige Flüssigkeit entstanden, die deutlich nach Chlorwasserstoff riecht und noch etwa 60% unverändertes Crotylchlorid enthält. Das Reaktionsprodukt ist eine farblose Flüssigkeit vom Siedep.$_{10}$: 85°, deren Analyse und Molekurgewicht die Formel eines dimeren Crotylchlorids der Zusammensetzung $C_8H_{14}Cl_2$ ergab. Leider beträgt die Ausbeute nur 12% d. Th. Die Verbindung riecht angenehm aromatisch und entfärbt stark Permanganat. Da der Körper also noch eine Doppelbindung enthalten muß, läßt sich seine Bildung nur so verstehen, daß sich ein Molekül Crotylchlorid an ein zweites angelagert hat. Da das angewandte Crotylchlorid ein Gemisch der primären und sekundären Verbindung darstellt, sind dabei folgende 4 Kombinationen möglich: primär-primär, primär-sekundär, sekundär-primär und sekundär-sekundär. Da ferner bei allen diesen Kombinationen die Addition nach 2 verschiedenen Richtungen verlaufen kann, ergeben sich 8 Möglichkeiten, von denen jedoch je 2 identisch sind, sodaß mit den folgenden 6 Isomeren zu rechnen ist:

| | | |
|---|---|---|
| $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CHCl \cdot CH_3$ | a) | XXXXVIII |
| $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$ | b) | |
| $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CH_3$ | c) | |
| $CH_2 : CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$ | d) | |
| $CH_2 : CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CHCl \cdot CH_3$ | e) | |
| $CH_2 : CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CH_3$ | f) | |

Macht man nach den früheren Erfahrungen die Einschränkung, daß nur das primäre Crotylchlorid als Addend in Frage kommt, so stehen immerhin noch die 3 Formeln XXXXVIII a—c zur Diskussion. Ein Konstitutionsbeweis ist bis jetzt nicht erbracht worden. Nach der Abtrennung des dimeren Körpers verbleiben auch noch höhersiedende Anteile, aus

denen jedoch kein einheitliches Produkt mehr isoliert werden konnte. Hier muß von vornherein mit einem sehr komplexen Reaktionsverlauf gerechnet werden: Wie schon erwähnt wurde, entsteht bei der Reaktion stets etwas Chlorwasserstoff. Dieser kann aus dem Crotylchlorid stammen, das dabei in Butadien übergeht, ebenso aber auch aus den Polymerisationsprodukten. In jedem Falle entstehen dabei ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die mit den vorhandenen Chloriden dann natürlich unter Addition reagieren können. Es ist daher ein Gemisch der verschiedensten Verbindungen zu erwarten, wodurch die Darstellung reiner Körper natürlich sehr erschwert ist. Nach Abtrennung aller destillierbaren Anteile bleibt als letzter Rückstand ein hochviscoses rotbraunes Oel.

Die Reaktion wird stark beschleunigt, wenn die Ansätze geschüttelt werden oder wenn man die Menge des Chlorzinks sehr stark erhöht. Nach wenigen Minuten setzt dann eine rasche Erwärmung ein, und die Umwandlung ist bereits nach 1 Stunde beendet; die Ausbeute an dimerem Chlorid bleibt jedoch dieselbe. Bei Verwendung von Zinntetrachlorid verläuft die Reaktion auch bei Anwendung der üblichen kleinen Katalysatormengen und ohne Schütteln sehr energisch und ist ebenfalls schon nach 1 Stunde beendet. Unter starker Erwärmung färbt sich die Flüssigkeit hier zunächst prachtvoll goldgelb und nimmt schließlich eine orangebraune Farbe an. Die Ausbeute an dimerem Chlorid bleibt die gleiche; dagegen wird weniger unverändertes Crotylchlorid zurückerhalten, während die Menge hochviscoser Rückstände auf das Dreifache gestiegen ist.

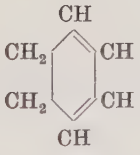
In ähnlicher Weise wie Crotylchlorid reagieren auch fast alle anderen Allylhalogenide mit Chlorzink und Zinntetrachlorid unter Auftreten intensiver Farberscheinungen. So entsteht z. B. bei der Einwirkung von Chlorzink auf die Chlorpentenäther (I und II) eine tief braunviolette Lösung, aus der sich neben sehr viel unverändertem Ausgangsmaterial eine unter 14 mm bei 170° siedende, etwas viscose Flüssigkeit abtrennen läßt, die wahrscheinlich den dimeren Körper enthält. Als Rückstand bleibt hier ein festes, orangebraunes Harz. Auch die cyclischen Allylchloride, Chlor-cyclohexen (XXXXI) bzw. -penten (XXXXV), reagierten rasch mit Chlorzink. Die Lösungen färbten sich dabei sogleich tief blauviolett und wurden deutlich viscoser. Auch hier war immer etwas Chlorwasserstoff zu beobachten. Was die Ursache der Färbungen betrifft, so ist sicher, daß sie nicht von einfach gebauten Verbindungen vom Typus des dimeren Crotylchlorids herrühren können. Wahrscheinlich gehen sie auf die Bildung hochmolekularer Produkte zurück, die sich in den bei den Umsetzungen immer erhaltenen ebenfalls tiefgefärbten viscosen Rückständen befinden.

Interessanterweise reagieren diejenigen Allylchloride, die sich nicht an Kohlenwasserstoffe anlagern ließen, wie Allylchlorid selbst und Isobutenylchlorid auch nicht mit Chlorzink oder Zinntetrachlorid. Die Fähigkeit zur Addition und zur Selbstpolymerisation scheint also völlig parallel zu gehen. Es ist dies auch leicht verständlich, wenn man bedenkt, daß die Polymerisation der Chloride ja auch nichts anderes als eine Addition an die Kohlenstoffdoppelbindung darstellt, nur daß diese hier nicht einem Kohlenwasserstoff, sondern einem Alkylchlorid angehört.

In den mit Chlorzink auftretenden Farberscheinungen hat man somit eine zur ersten Orientierung sehr brauchbare qualitative Reaktion für die Additionsfähigkeit eines Allylchlorids. Auch die bei den Additionen mit Butadien beobachteten rot- bis violettbraunen Färbungen finden jetzt ihre Erklärung: Wenn nicht schon die Ausgangsstoffe selbst, so gehören doch auf jeden Fall die dabei entstehenden Additionsprodukte zur Klasse der Allylhalogenide, und da diese dann mit dem anwesenden Katalysator reagieren können, ist das Auftreten der Färbungen verständlich.

Ebenso hängt wahrscheinlich auch die Bildung der bei den Additionen mit Butadien erhaltenen, viscosen Oele und Harze mit dieser Fähigkeit der Allylchloride zur Selbstpolymerisation zusammen. Vor allem läßt ein solcher Reaktionsverlauf ohne weiteres den beträchtlichen Chlorgehalt der gebildeten Produkte verstehen. Ob diese Selbstpolymerisation unabhängig von der zuerst vermuteten fortlaufenden Fixierung von Butadienmolekülen verläuft oder ob ein Zusammenwirken beider Reaktionen stattfindet, kann vorerst nicht gesagt werden.

Besonders stark in den Vordergrund getreten ist die Bildung hochmolekularer Produkte bei Versuchen, Crotylchlorid mit Cyclo-hexadien-1,3 und mit Styrol zu kombinieren. Bei der Reaktion mit dem Dien




XXXXIX

hatte sich die Flüssigkeit in Gegenwart von Chlorzink als Katalysator im Verlauf von 4 Tagen tief blauschwarz gefärbt. Der Kohlenwasserstoff war fast vollständig verbraucht, dagegen ließen sich noch 67% des angewandten Crotylchlorids unverändert zurückerhalten. Als einziges Reaktionsprodukt wurde ein blauschwarzes Harz in einer Ausbeute von 57% des Ansatzes erhalten.

Auch die Umsetzung von Crotylchlorid mit Styrol $C_6H_5 \cdot CH{:}CH_2$ lieferte kein einfaches Additionsprodukt, sondern neben sehr geringen

Mengen noch destillierbarer Anteile nur hochmolekulare Oele und Harze. Die Reaktion erwies sich als sehr abhängig von den angewandten Mengenverhältnissen. Bei allen Ansätzen war jedoch der Kohlenwasserstoff völlig verbraucht. Ein Ansatz aus gleichen molaren Mengen und in Gegenwart von Chlorzink als Katalysator lieferte nach 4tägigem Stehen noch 35% des Chlorids zurück. Als Reaktionsprodukt war ein klares, rotbraunes, äußerst zähflüssiges Oel in einer Ausbeute von 60% d. Th. entstanden. Bei der Anwendung von 3 Molen Styrol auf 1 Mol Crotylchlorid, ebenfalls mit Chlorzink als Katalysator, war auch das Chlorid fast restlos verbraucht. Die Umsetzungen führten in einer Ausbeute von 80% d. Th. zu einem hellgelben, klaren Harz, das viel viscoser als das beim vorstehenden Versuch erhaltene Produkt war.

Mit Zinntetrachlorid verlief die Reaktion gleich molarer Mengen Styrol und Crotylchlorid unter starker Erwärmung und war nach 1 Stunde bereits beendet. Die tief rotbraun gefärbte und sehr viscose Flüssigkeit, die kein Chlorid und kein Styrol mehr enthielt, bestand neben sehr wenig destillierbaren Anteilen in der Hauptsache aus einem braunen, nicht mehr fließenden Harz, das biegsam und knetbar war und erst bei 100° wieder zähflüssig wurde.

Auch diese, aus Crotylchlorid und Styrol gebildeten Polymerisate zeigten einen erheblichen Chlorgehalt und müssen daher unter Beteiligung des Chlorids entstanden sein. Sie stellen also nicht etwa Polymerisationsprodukte des Styrols allein dar. Es ließ sich auch zeigen, daß Styrol allein in Gegenwart von Chlorzink selbst beim Erwärmen keine Veränderung erfährt. Mit Zinntetrachlorid tritt allerdings unter starker Erwärmung Reaktion ein; das so erhaltene hellgelbe, glasklare und spröde Polystyrol unterscheidet sich jedoch deutlich von dem aus Styrol und Crotylchlorid mit Zinntetrachlorid erhaltenen formbaren Harz.

## Versuchsteil.

### *Allgemeine Ausführung der Reaktionen.*

Als Reaktionsgefäß zur Kondensation der gasförmigen Kohlenwasserstoffe Butadien und Isobutylen dienten Bombenröhren aus Durobaxglas, die mit einem Ansatzrohr von 8 mm lichter Weite versehen waren. Dies erlaubte ein Verschließen durch gutsitzende Korkstopfen, die die entstehenden Drucke[1]) glatt aushielten. Der Fassungsraum der Röhren be-

[1]) Nach Versuchen von *Straus* und *Thiel* (a. a. O.) ist beim Butadien bei Zimmertemperatur mit einem Druck von etwa 2 Atm. zu rechnen, ohne Berücksichtigung der Dampfdruckerniedrigung durch die gelösten Chloride.

trug 50—60 ccm. Die einer Bombe[1]) entnommenen Gase wurden durch eine Waschflasche mit konz. Kalilauge geleitet, die als Blasenzähler diente; daran schlossen sich zwei lange Chlorcalciumröhren, und schließlich erfolgte die Kondensation zuerst in einer Meßröhre, die sich in einer Kältemischung von Kohlensäure-Toluol befand. Die Meßröhre wurde dann mit dem eigentlichen Reaktionsgefäß verbunden, das den Katalysator und das zu addierende Chlorid enthielt. Nach Einkühlung dieser Röhre und allmählicher Erwärmung der Meßröhre bis zu einer Badtemperatur von etwa 30° destillierte dann die abgemessene Menge Kohlenwasserstoff in das Reaktionsgefäß über. Um ein stoßweises Absieden zu vermeiden, waren Siedesteine wirkungslos; dagegen leistete eine vorher in die Röhre gebrachte lange, oben zugeschmolzene Capillare sehr gute Dienste. Die verschlossenen Röhren wurden gut umgeschüttelt und für 2 Stunden in Eis gestellt; für die restliche Zeit blieben sie dann bei Zimmertemperatur stehen. Um eine zu plötzliche Erwärmung zu vermeiden, wurden die Röhren auch häufig im auftauenden Eis stehen gelassen bis Zimmertemperatur erreicht war.

Nach 1—5tägigem Stehen wurden die Röhren wieder in Eis eingekühlt und nach dem Oeffnen zur Entfernung der nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffe allmählich in einem Bad auf etwa 30° erwärmt. Auch hier sorgte eine in die Röhren gebrachte Capillare für ein gleichmäßiges Absieden. Die Menge der unverbrauchten Kohlenwasserstoffe konnte so annähernd bestimmt werden, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, daß oft noch erhebliche Mengen der Gase zurückgehalten werden, besonders, wenn stark viscose Reaktionsprodukte entstanden waren.

Ansätze mit bei Zimmertemperatur flüssigen Kohlenwasserstoffen blieben nach dem Zusammengeben der Komponenten und gutem Umschütteln für die Zeitdauer der Reaktion einfach in einer verschlossenen Flasche stehen.

Die Aufarbeitung erfolgte nach zwei verschiedenen Methoden: Entweder wurde das Reaktionsgemisch direkt mit Aether oder niedrig siedendem Petroläther aufgenommen und der Katalysator durch Waschen mit Eiswasser entfernt. Bei den Ansätzen mit Methoxy-methylchlorid mußte dann noch zur Entfernung des gebildeten Formaldehyds zweimal mit eiskalter 10%iger Bisulfitlösung, darauf mit 1%iger Natronlauge und schließlich nochmals mit Wasser gewaschen werden. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösungen mit Calciumchlorid bzw. -bromid und dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurden dann die zurückbleibenden Reaktionsprodukte destilliert (= Methode A).

[1]) Der *I. G. Farbenindustrie A.-G.*, Werk Ludwigshafen, danke ich bestens für die Ueberlassung größerer Mengen Butadien und Isobutylen, sowie einiger anderer Chemikalien.

Bei Ansätzen mit niedrig siedenden Alkylchloriden kann so nicht verfahren werden, da die unverbrauchten Chloride später nicht vom Aether zu trennen sind. Ebenso muß bei leicht hydrolysierbaren Körpern die Behandlung mit Wasser vermieden werden. In solchen Fällen wurde zunächst direkt im Vakuum oder Hochvakuum destilliert, wobei die bis zu einem Bad von etwa 60° übergehenden Anteile in stark gekühlten Vorlagen aufgefangen und nachher unter gewöhnlichem Druck destilliert wurden (= Methode B). Ein stärkeres Erhitzen war in Gegenwart des Katalysators nicht ratsam, da sonst leicht Nebenreaktionen, wie z. B. Abspaltung von Chlorwasserstoff eintreten konnten. Die zurückbleibenden, höhersiedenden Rückstände wurden dann nach Methode A gesondert weiterbehandelt.

### α-Methoxy-methylchlorid und Butadien.

(Isomere Chlor-methoxy-pentene [I und II] und isomere Chlor-methoxy-nona-diene [VII und VIII]).

*Anwendung verschiedener Katalysatoren.*

Ansatz: 23,4 g = 22 ccm = 0,29 Mol α-Methoxy-methylchlorid[1]), 18,9 g = 30 ccm = 0,35 Mol flüssiges Butadien, 0,2 g Katalysator. Die Versuchsdauer betrug jedesmal 24 Stunden. Bei der Aufarbeitung nach Methode A schlägt die meist rotbraune Farbe der Ansätze nach gelb um. Die Destillation über eine Widmerspirale liefert zunächst das Gemisch der beiden Chlor-methoxy-pentene als eine unter 13 mm von 39—62° übergehende farblose Flüssigkeit von scharfem, aromatischem Geruch. Bei der Fortsetzung der Destillation aus einem Claisenkolben erhält man dann das Gemisch der Chlor-methoxy-nona-diene in den Siedegrenzen 80—140° bei einem Druck von 13 mm. Es ist ebenfalls eine farblose Flüssigkeit, besitzt jedoch keinen so scharfen Geruch wie die Chlorpentenäther. Nach Abtrennung der Additionsprodukte bleibt in allen Fällen noch ein braunes, viscoses Oel als Rückstand. Die Ausbeuten sind in allen Fällen auf die Menge des angewandten Chlormethyläthers berechnet.

a) Mit Chlorzink: Das frischgeschmolzene und warmgepulverte Zinkchlorid bleibt nach dem Mischen von Chlormethyläther und Butadien ungelöst am Boden der Röhre. Nach kurzem Stehen in Eis färbt sich der Katalysator und davon ausgehend auch die Flüssigkeit allmählich tief rotbraun. Die Reaktion verläuft unter Selbsterwärmung. In einem Fall, wo das Rohr nicht genügend von Eis umgeben war, wurde nach wenigen Minuten der Stopfen und ein Teil des Inhalts herausgeschleudert;

[1]) *Litterscheid* A. 330, 114 (1904). Siedep. 60°.

die Ursache war wahrscheinlich eine durch die Erwärmung bedingte Drucksteigerung des Butadiens.

Butadien wurde beim Oeffnen der Röhre nicht mehr beobachtet. Die Destillation ergab 26,8 g = 70% d. Th. Chlorpentenäther und 3,8 g = 7% d. Th. Nonadiene. Rückstand 4,1 g.

b) Mit Zinntetrachlorid: Der Katalysator löste sich klar in dem Chlormethyläther. Nach dem Mischen mit Butadien setzte sich ein weißer, kristallinischer Niederschlag am Boden ab, von dem die bald einsetzende Braunfärbung der Lösung ihren Ausgang nahm. Butadien war auch hier beim Oeffnen der Röhre nicht mehr zu beobachten. Die Destillation lieferte 24,4 g = 62% d. Th. Chlorpentenäther und 3,8 g = 7% d. Th. Nonadiene. Rückstand 4,3 g.

c) Mit Antimonpentachlorid: Das Antimonpentachlorid löste sich ebenfalls klar in dem Chlormethyläther. Nach dem Mischen mit Butadien entstand wieder ein weißer Niederschlag, von dem die hier mehr violettbraune Färbung der Flüssigkeit ausging. Butadien war beim Oeffnen nicht mehr vorhanden. Beim Waschen mit Wasser trat zunächst eine indigoblaue Färbung auf, die aber dann allmählich über grün ebenfalls nach gelb umschlug. Die Destillation ergab 10,2 g = 26% d. Th. Pentenäther und 3,9 g = 7% d. Th. Nonadiene. Rückstand 11,8 g.

d) Mit Quecksilberchlorid: Das zunächst ungelöst bleibende Quecksilberchlorid war nach 24 Stunden verschwunden. Die Lösung hatte sich kaum dunkler gefärbt. 24 ccm Butadien = 80% d. A. siedeten wieder ab. Die zurückbleibende Flüssigkeit war hell braunviolett gefärbt und enthielt noch viel unveränderten Chlormethyläther. Ergebnis: 2,1 g = 5,4% d. Th. Pentenäther. Rückstand 0,5 g.

*Aenderung der Mengenverhältnisse und der Reaktionsdauer.*

Bei den folgenden Ansätzen war die Menge des angewandten Butadiens verdoppelt. Auf 11,7 g = 11 ccm Chlormethyläther (0,15 Mol) kamen 18,9 g = 30 ccm Butadien (0,35 Mol) und 0,2 g Katalysator. Ferner blieben die Ansätze außer der üblichen Zeit von 24 Stunden auch je einmal 5 Tage stehen. Beim Oeffnen der Röhren waren hier in allen Fällen noch erhebliche Mengen von nicht umgesetztem Butadien vorhanden. Das sonstige Reaktionsbild war das gleiche.

e) Mit Chlorzink: 1. Versuchsdauer 24 Stunden: 12 ccm = 40% d. A. Butadien sieden wieder ab. Isoliert: 13 g = 67% d. Th. Pentenäther und 2,3 g = 8% d. Th. Nonadiene. Rückstand 2 g.

2. Versuchsdauer 5 Tage: 8 ccm Butadien = 26% d. A. waren unverbraucht. Die Destillation lieferte 11,5 g = 59% d. Th. Pentenäther und 3,8 g = 13% d. Th. Nonadiene. Rückstand 2,6 g.

Der gleiche Ansatz, aber mit 3 g Chlorzink, also mit dem 15fachen der

üblichen Menge lieferte viel schlechtere Ausbeuten, nämlich 8,1 g Pentenäther und 2,4 g Nonadiene, während noch 17 ccm Butadien wieder absiedeten. Es hatte sich hierbei während der Reaktion über dem Chlorzink sehr bald ein dickes, braunes Oel gebildet, das den Katalysator von der Berührung mit der übrigen Flüssigkeit abschloß; dies erklärt wahrscheinlich das schlechte Ergebnis.

f) Mit Antimonpentachlorid: 1. Versuchsdauer 24 Stunden: 12 ccm Butadien = 40% d. A. siedeten wieder ab. Die Destillation ergab 3 g = 16% d. Th. Pentenäther und 3,4 g = 12% d. Th. Nonadiene. Rückstand 5,7 g.

2. Versuchsdauer 5 Tage: 8 ccm Butadien = 26% d. A. wurden zurückerhalten. Isoliert: 3,2 g = 17% d. Th. Pentenäther und 3,6 g = 12% d. Th. Nonadiene. Rückstand 6,4 g.

Es war also eine Verbesserung der Ausbeute an Nonadienen auf max. 13% d. Th. eingetreten. Die auf das Antimonpentachlorid als Katalysator gesetzten Hoffnungen hatte sich jedoch nicht erfüllt, da es nur die Bildung nicht mehr destillierbarer Rückstände begünstigt hatte.

### Isomere Chlor-methoxy-pentene (I und II).

Das aus den obigen Ansätzen in den Siedegrenzen 39—62° unter 13 mm erhaltene Gemisch der Chlorpentenäther wurde sorgfältig über eine Widmerspirale fraktioniert. Dabei lieferten 80 g Gemisch je 20 g der beiden Isomeren. Auf eine Weiterfraktionierung der verbleibenden Zwischenfraktionen wurde verzichtet.

1) 5-Methoxy-3-chlor-penten-1:

Siedep.$_{10}$: 35°. Siedep.$_{756}$: 148° (nach *Siwolobow*). $D_4^{20}$ = 0,9740.

0,1113 g Subst.: 0,2196 g $CO_2$, 0,0810 g $H_2O$. — 0,1576 g Subst.: 0,1662 g AgCl[1]).

$C_6H_{11}OCl$ (134,5) Ber. C 53,53 H 8,24 Cl 26,36

Gef. „ 53,81 „ 8,14 „ 26,09.

2) 5-Methoxy-1-chlor-penten-2:

Siedep.$_{10}$: 56°. Siedep.$_{758}$: 168° (nach *Siwolobow*). $D_4^{20}$ = 1,0022.

0,1373 g Subst.: 0,2682 g $CO_2$, 0,1009 g $H_2O$. — 0,1462 g Subst.: 0,1549 g AgCl[1]).

Gef. C 53,28 H 8,22 Cl 26,21.

Beide Isomere sind farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten und besitzen den gleichen scharfen, aromatischen Geruch. Sie entfärben stark Permanganat und spalten beim Schütteln mit Wasser allmählich ihr Halogen ab[2]).

---

[1]) Methoxylbestimmungen gaben stets 1—2% zu hohe und regellos streuende Werte. Wahrscheinlich wird dies durch mitgerissenes Chlor-pentenyl-jodid bewirkt, das bei der Reaktion entsteht.

[2]) Vgl. die Hydrolysen-Ergebnisse auf S. 64.

*Umlagerungsversuche mit den Isomeren.*

a) Beim Aufbewahren: Beim Aufbewahren der reinen Isomeren war auch nach einem Jahr keine Umlagerung eingetreten. Die Siedepunkte waren unter 18 mm: 1) 47°, 2) 68°.

b) Durch Erhitzen: 5 g des niedrig siedenden Körpers (Siedep.$_{10}$: 35°) wurden ½ Stunde in einem Bad von 170° unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die anschließende Destillation über eine Widmerspirale ergab 3,5 g vom Siedep.$_{10}$: 35—39° und 0,8 g vom Siedep.$_{10}$: 53—54°. Es hatten sich also etwa 20% in den hochsiedenden Körper umgelagert.

c) Mit Chlorzink: Je 5 g der Isomeren blieben mit 0,1 g Zinkchlorid verschlossen stehen. Im Verlauf von 2 Tagen hatten sich beide Ansätze tief braunviolett gefärbt. Die Aufarbeitung nach Methode A ergab bei der Destillation über eine Widmerspirale bei beiden Ansätzen je 3,5 g eines gleichmäßig, von 48—68° unter 18 mm übergehenden Gemisches. Beide Körper hatten sich also etwa zur Hälfte in das andere Isomere umgelagert.

*Polymerisation der Chlorpentenäther.*

15 g des Gemisches der beiden Isomeren (Siedep.$_{10}$: 35—56°) wurden mit 5 g Chlorzink versetzt und gut umgeschüttelt. Die Reaktion setzte sogleich ein, kenntlich an einer vom Katalysator ausgehenden Braunfärbung. Die Temperatur stieg dabei in einer Minute auf 33°, ging dann aber bald wieder zurück. Die tief braunviolett gefärbte Lösung blieb noch 4 Tage stehen und wurde dann nach Methode A aufgearbeitet. Sie lieferte bei der Destillation 5,2 g unveränderten Chlorpentenäther vom Siedep.$_{10}$: 35—56° und 1,8 g einer unter 14 mm von 168—172° übergehenden Flüssigkeit, die wahrscheinlich den dimeren Chlorpentenäther enthält. Als Rückstand blieb ein festes, sprödes Harz von orangebrauner Farbe.

*Abbau der isomeren Chlorpentenäther durch Oxydation.*

Oxydiert wurde mit Kaliumpermanganat in Aceton[1]). Die erforderliche Menge Permanganat (Ber. auf 4 Atome O + 10% Ueberschuß für eine Doppelbindung) wurde fein gepulvert und in etwa 1200 ccm Aceton eingetragen, wobei sie sich zum größten Teil löste. Dann wurde die in etwas Aceton gelöste Substanz unter häufigem Schütteln zugegeben und die Temperatur durch Kühlen mit Eiswasser unter 20° gehalten. Die Abscheidung von Braunstein setzte sogleich ein, und nach 30 Minuten waren die Lösungen meist nur noch schwach rosa gefärbt. Zur völligen Entfärbung blieben sie dann noch über Nacht stehen.

[1]) *Straus* A. 393, 287 (1912).

Das Aceton wurde dann vom Braunstein abgesaugt. Der nach dem Abdestillieren verbleibende Rückstand enthielt meist noch eine kleine Menge (etwa 0,1 g) saurer Bestandteile, die nach dem Aufnehmen mit Aether durch Waschen mit Sodalösung entfernt und später mit der Hauptmenge der Säuren vereinigt wurden. Die zurückbleibende Aetherlösung enthielt dann noch etwas unverändertes Ausgangsmaterial, das durch den Siedepunkt identifiziert wurde.

Der Braunsteinniederschlag wurde zweimal gründlich mit Wasser extrahiert. Die wässerige Lösung, die die Hauptmenge der entstandenen Säuren in Form von Kaliumsalzen enthält, wurde nach dem Ansäuern 4mal gründlich ausgeäthert und dann noch nach Sättigung mit Natriumsulfat 48 Stunden im Extraktionsapparat mit Aether behandelt.

Die die Säuren enthaltenden vereinigten Aetherauszüge wurden dann schließlich über Natriumsulfat getrocknet und die nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibenden Rohsäuren durch Destillation gereinigt.

Zur Umwandlung in ihre Chloride und Anilide wurden die gereinigten Säuren mit einem kleinen Ueberschuß (10%) Thionylchlorid etwa $^3/_4$ Stunden unter Rückfluß auf 70° erhitzt. Das rohe Säurechlorid wurde dann direkt oder nach vorheriger Destillation in Benzol gelöst und in eine eisgekühlte Lösung von Anilin in Benzol eingetropft ($2^1/_2$ Mol Anilin auf 1 Mol Chlorid). Die Lösung blieb dann über Nacht stehen und wurde nach Zugabe von Aether und Absaugen des entstandenen Niederschlages von Anilinchlorhydrat mit verdünnter Salzsäure und Soda gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Durch Abdestillieren des Aethers und Absaugen des Benzols im Vakuum erhält man dann als Rückstand die Anilide, die durch Umkristallisieren weiter gereinigt werden.

### a) α-Chlor-γ-methoxy-buttersäure (III)[1]) aus 5-Methoxy-3-chlor-penten-1 (I).

Ansatz: 10 g Chlorpentenäther Siedep.$_{10}$: 35° und 35 g Kaliumpermanganat. Aus dem Acetonrückstand (2,4 g) ließen sich 1,8 g Ausgangsmaterial vom Siedep.$_{13}$: 37—39° gewinnen. Es war also während der Oxydation keine Umlagerung eingetreten. An sauren Oxydationsprodukten wurden insgesamt 6,8 g als Rückstand isoliert, die bei der Destillation 5,1 g einer farblosen Säure lieferten, die unter 13 mm von 127—139° überging. Die Ausbeute betrug 45% d. Th. Die reine Säure siedet nach 2maliger Destillation unter 14 mm bei 137—138° und ist eine klare, farblose, etwas viscose Flüssigkeit.

---

[1]) Die außerdem bei der Oxydation entstehenden Ameisensäure kann natürlich nicht isoliert werden, da sie sogleich zu Kohlensäure weiter oxydiert wird.

5,172 mg Subst.: 7,520 mg $CO_2$, 2,800 mg $H_2O$. — 4,669 mg Subst.: 7,355 mg AgJ. 1) 14,404 mg Subst.: 12,150 mg AgCl. — 2) 23,952 mg Subst.: 20,020 mg AgCl. — 0,1170 g Subst.: 15,90 ccm n/20 NaOH:

$C_5H_9O_3Cl$ (152,5)

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | C | 39,34 | H | 5,94 | $OCH_3$ | 20,35 | Cl | 23,25 | |
| Gef. | „ | 39,67 | H | 6,06 | „ | 20,82 | „ | 1) 20,87, 2) 20,67 | M 147,2. |

Der etwas zu geringe Chlorwert ist wohl auf eine bei der geringen Menge nicht abtrennbare Verunreinigung zurückzuführen, die aber bei der nachfolgenden Umwandlung in das Anilid entfernt werden konnte.

Ueberführung in das Anilid: Das rohe Chlorid aus 2,5 g der Säure wurde direkt mit 4 ccm Anilin in Benzol umgesetzt. Es blieb zunächst als gelbes Oel zurück, das erst in Kältemischung langsam kristallisierte. Nach Zugeben von etwas Aether-Petroläther und Abgießen der Lauge wurden die Kristalle auf Ton aufgetragen. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus stark gekühltem Aether-Petroläther erhält man das reine Anilid in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 69—70°.

4,977 mg Subst.: 10,605 mg $CO_2$, 2,760 mg $H_2O$. — 3,058 mg Subst.: 0,163 ccm N (23°, 760 mm). — 11,747 mg Subst.: 7,177 mg AgCl. — 3,679 mg Subst.: 3,575 mg AgJ.

$C_{11}H_{14}O_2NCl$ (227,6)

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | C | 58,00 | H | 6,20 | N | 6,16 | Cl | 15,58 | $OCH_3$ | 13,63 |
| Gef. | „ | 58,13 | „ | 6,21 | „ | 6,15 | „ | 15,12 | „ | 12,84. |

### b) Monochlor-essigsäure (IV) und β-Methoxy-propionsäure (V) aus 5-Methoxy-1-chlor-penten-2 (II).

Ansatz: 10 g Chlorpentenäther Siedep.$_{10}$: 56° und 35 g Kaliumpermanganat. Aus der Acetonlösung wurden 1,4 g Ausgangsmaterial vom Siedep.$_{13}$: 60° erhalten; es war also auch hier während der Oxydation keine Umlagerung eingetreten. An Säuren ließen sich insgesamt 9,4 g isolieren, die unter 14 mm von 96—110° übergingen (Siedep.$_{15}$ von Chloressigsäure: 89°, von β-Methoxy-propionsäure: 108° [1]). Aus den bei nochmaliger Destillation übergehenden ersten Anteilen vom Siedep.$_{14}$: 98—100° kristallisierte beim Stehen in Eis etwas Chloressigsäure in glänzenden Kriställchen aus, die bei Zimmertemperatur wieder in Lösung gingen, jedoch durch rasches Auftragen auf vorgekühlten Ton isoliert werden konnten [2]).

[1]) Beobachtet an den dargestellten Vergleichspräparaten.

[2]) Beim Stehen im Exsikkator waren sie jedoch nach einigen Tagen, bevor sie durch den Schmelzpunkt identifiziert worden waren, in die Schwefelsäure hineinsublimiert. Eine kleine Probe Chloressigsäure war bei gleicher Aufbewahrung schon nach 1 Tag verschwunden.

Da eine Trennung der beiden Säuren demnach nicht möglich ist, wurden 2,9 g des Gemisches mit 4 g Thionylchlorid in die Chloride verwandelt und diese destilliert. Man erhält 2 Fraktionen, die im wesentlichen bei 110° und 136° übergehen (Siedep. von Chlor-acetylchlorid: 105° [1]) und von β-Methoxy-propionsäurechlorid: 136° [2]). Die erste Fraktion (0,8 g), die nach dem Siedepunkt, also hauptsächlich Chloracetylchlorid enthalten mußte, wurde mit 2 ccm Anilin umgesetzt und ergab 0,4 g Chlor-acetanilid, das aus Benzol in schönen, silberglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 133,5—134° kristallisierte und bei der Mischprobe mit einem aus Chlor-acetylchlorid dargestellten Vergleichspräparat von gleichem Schmelzpunkt keine Depression ergab:

2,803 mg Subst.: 0,196 ccm N (22,5°, 762 mm). — 10.050 mg Subst.: 8,340 mg AgCl.

$C_8H_8ONCl$ (169,5) Ber. N 8,26 Cl 20,92
Gef. „ 8,10 „ 20,53.

Die höhersiedende Fraktion (2,2 g) sollte nach dem Siedepunkt im wesentlichen β-Methoxy-propionsäurechlorid sein. Die Umsetzung mit 4 ccm Anilin ergab jedoch ein Anilid, das nach Aussehen und Schmelzpunkt noch deutlich ein Gemisch war. Das darin enthaltene Chloracetanilid war infolge seiner Schwerlöslichkeit auch durch mehrmaliges Umkristallisieren nicht abzutrennen. Die Reinigung gelang jedoch durch Behandlung der Anilide mit Pyridin. Dabei geht das Chlor-acetanilid in das leicht wasserlösliche Acetanilid-pyridinium-chlorid (s. dieses) über, während das Anilid der β-Methoxy-propionsäure unverändert bleibt: 1,5 g des Anilidgemisches blieben in 5 ccm Pyridin gelöst 24 Stunden stehen. Am Boden hatten sich dabei Kristalle der Pyridinium-Verbindung abgeschieden, die nach dem Verdünnen mit Aether abfiltriert wurden (ca. 0,3 g). Die vom überschüssigen Pyridin durch Waschen mit verdünnter Salzsäure befreite Lauge hinterließ ein rasch erstarrendes Anilid, das aus in Kältemischung gekühltem Aether-Petroläther in den charakteristischen prachtvoll glänzenden dicken Prismen des β-Methoxy-propionsäure-anilids kristallisierte. Schmelzp. 49—50°. Ausbeute 0,7 g. Mischprobe mit einem aus β-Chlor-propionsäure dargestelltem Vergleichspräparat vom Schmelzp. 49—50°.

3,118 mg Subst.: 0,212 ccm N (22°, 762 mm). — 3,451 mg Subst.: 4,520 mg AgJ.

$C_{10}H_{13}O_2N$ (179,1) Ber. N 7,82 $OCH_3$ 17,32
Gef. „ 7,89 „ 17,31.

---

[1]) *Wurtz* Ann. Chim. (3) 49, 60.
[2]) *Jones* und *Powers*, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 2529 (1924).

### Acetanilid-pyridinium-chlorid (VI).

1 g Chlor-acetanilid[1]) vom Schmelzp. 133,5—134° werden in 3 ccm Pyridin gelöst. Die Abscheidung des Pyridiniumsalzes setzt meist nach einigen Stunden ein. Nach eintägigem Stehen hat sich ein dicker Kristallbrei gebildet, der nach Zugabe vom Aether abgesaugt wird. Ausbeute 1,4 g = 93% d. Th. Beim Umkristallisieren aus siedendem Alkohol erhält man blendend weiße, verwachsene Prismen, die sich leicht in Wasser lösen und bei 243—244° unter Zersetzung schmelzen.

0,2752 g Subst.: 0,1575 g AgCl. — 2,949 mg Subst.: 0,283 ccm N (21°, 762 mm).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{13}H_{13}ON_2Cl$ (248,6) | Ber. | Cl 14,26 | N 11,27 |
| | Gef. | „ 14,16 | „ 11,17. |

Anilid der β-Methoxy-propionsäure: Die Darstellung der β-Methoxy-propionsäure wurde zuerst nach den Angaben von *Jones* und *Powers*[2]) durch Umsetzung von β-Chlor-propionsäure[3]) mit Natriummethylat versucht. Die Lösung reagierte dabei nach beendeter Umsetzung neutral, lieferte aber bei der Aufarbeitung ausschließlich Acrylsäure vom Siedep.$_{15}$: 48°. Es ist daher anzunehmen, daß der primäre Eingriff des Methylats in der Abspaltung von Chlorwasserstoff besteht, und daß, wenn unmittelbar β-Methoxy-propionsäure auf diesem Weg erhalten wird, sie ihre Entstehung einer nachträglichen Anlagerung von Methylalkohol an die Doppelbindung zunächst gebildeter Acrylsäure-derivate verdankt, wie es für den Ester durch die Arbeit von *Purdie* und *Marshall*[4]) nachgewiesen ist, wenn die Lösung überschüssiges Methylat enthält. Für die Umsetzung der β-Chlor-propionsäure selbst habe ich das nicht besonders nachgewiesen, wohl aber ist bei der Umsetzung des β-Chlor-propionsäure-esters mit einer 1 Mol übersteigenden Methylatmenge sehr glatt der Ester der β-Methoxy-propionsäure erhalten worden, der allerdings nicht isoliert, sondern unmittelbar zu der Säure verseift wurde:

38 g β-Chlor-propionsäure-methylester vom Siedep. 155°[5]) wurden mit einer Lösung von 13 g Natrium (ber. 8 g) in 150 ccm Methylalkohol 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren von 60 ccm Methylalkohol blieb die Lösung nach Zugabe von 100 ccm Wasser 2½ Tage stehen. Der Geruch des zunächst entstandenen β-Methoxy-propionsäure-esters war jetzt nicht mehr wahrzunehmen. Zur Ent-

[1]) *Holmberg* u. *Psilanderhielm* Journ. prakt. Chem. (2) 82, 441 (1910).

[2]) Journ. Amer. chem. Soc. 46, 2529 (1924).

[3]) Für die Ueberlassung von etwas β-Chlor-propionsäure spreche ich der Firma *Röhm & Haas A.-G.*, Darmstadt, meinen besten Dank aus.

[4]) Journ. chem. Soc. London 59, 474 (1891).

[5]) *Mouren*, Ann. Chim. (7) 2, 170.

fernung des restlichen Methylalkohols wurden zunächst 100 ccm der Lösung abdestilliert. Dann wurden noch einmal 100 und schließlich 50 ccm Wasser zugegeben und wieder 100 bzw. 70 ccm der Lösung abdestilliert, bis in der Wärme Abscheidung von Kochsalz erfolgte. Nach dem Ansäuern wurde die Lösung 6mal gründlich ausgeäthert. Die Destillation lieferte 24,5 g $\beta$-Methoxy-propionsäure vom Siedep.$_{15}$: 108° Ausbeute 75% d. Th.

Die Ueberführung in das Chlorid erfolgte nach den Angaben von *Jones* und *Powers*[1]) mit Thionylchlorid. Siedep. 135—136°. Zur Darstellung des Anilids läßt man die Lösung von 3 g Chlorid in 20 ccm Benzol in eine Lösung von 4,5 ccm Anilin in 25 ccm Benzol unter Kühlung mit kaltem Wasser eintropfen. Die Abscheidung von Anilin-chlorhydrat setzt sogleich ein. Nach dem Stehen über Nacht erhält man bei der üblichen Aufarbeitung 3,4 g $\beta$-Methoxy-propionsäure-anilid als rasch erstarrendes Oel, das aus Aether-Petroläther unter Kühlung in Kältemischung in prachtvollen, glänzenden Prismen kristallisiert. Schmelzp. 49—50°. Ausbeute 80% d. Th.

3,298 mg Subst.: 0,222 ccm N (22°, 764 mm). — 3,484 mg Subst.: 4,465 mg AgJ.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{10}H_{13}O_2N$ (179,1) | Ber. | N 7,82 | | $OCH_3$ | 17,32 |
| | Gef. | „ 7,83 | | „ | 16,94. |

## Isomere Methoxy-chlor-nona-diene (VII und VIII).

a) *Aus den Nachläufen von der Isolierung der Chlorpentenäther.*

Die bei allen Ansätzen von $\alpha$-Methoxy-methylchlorid und Butadien unter 13 mm von 80—140° aufgefangenen Anteile liefern bei nochmaliger Destillation in den Siedegrenzen von 112—120° unter 13 mm das analytisch reine Gemisch der beiden Isomeren. Zur Trennung wurde im Hochvakuum bei 0,2 mm sorgfältig über eine Widmerspirale fraktioniert. Dabei konnten aus 15 g Gemisch je 2 g der reinen Isomeren isoliert werden. Außerdem verblieben mehrere Zwischenfraktionen.

1) Niedrig siedendes Methoxy-chlor-nona-dien: Siedep.$_{0,2}$: 58—60°. $D_4^{20} = 0{,}9745$.

4,865 mg Subst.: 11,312 mg $CO_2$, 3,953 mg $H_2O$. — 162,9 mg Subst.: 124,7 mg AgCl. — 4,229 mg Subst.: 5,345 mg AgJ.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{10}H_{17}OCl$ (188,6) | Ber. C | 63,63 | H | 9,07 | Cl | 18,80 | $OCH_3$ 16,45 |
| | Gef. „ | 63,41 | „ | 9,09 | „ | 18,94 | „ 16,70. |

2) Höher siedendes Methoxy-chlor-nona-dien: Siedep.$_{0,2}$: 71—74°. $D_4^{20} = 0{,}9713$.

[1]) a. a. O.

4,992 mg Subst.: 11,635 mg $CO_2$, 4,110 mg $H_2O$. — 178,4 mg Subst.: 134,5 mg AgCl. — 4,198 mg Subst.: 5,198 mg AgJ.

Gef. C 63,59 H 9,21 Cl 18,65 $OCH_3$ 16,36.

Beide Körper sind farblose, schwach viscose Flüssigkeiten und besitzen den gleichen aromatischen Geruch.

b) *Aus Chlorpentenäther und Butadien.*

Ansatz: 27 g Chlorpentenäther (Siedep.$_{13}$: 52—57°) = 0,2 Mol, 12,6 g = 20 ccm Butadien = 0,23 Mol und 0,2 g Chlorzink. Im Verlauf von 4 Tagen hatte sich die Flüssigkeit allmählich braun gefärbt. Nach dem Oeffnen der Röhre siedeten 12 ccm Butadien = 60% d. A. wieder ab. Aufarbeitung nach Methode A. Die Destillation über eine Widmerspirale lieferte 20,3 g Pentenäther vom Siedep.$_{10}$: 35—56° = 75% d. A. zurück. Aus dem verbleibenden Rückstand wurden beim Weiterdestillieren aus einem Claisenkolben unter 13 mm die Nonadiene zunächst in den Siedegrenzen 77—140° aufgefangen. Ausbeute 2,1 g = 5,5% d. Th. Bei nochmaliger Destillation gingen sie auch hier bei 112—120° unter 13 mm als farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit über.

4,528 mg Subst.: 10,565 mg $CO_2$, 3,630 mg $H_2O$. — 151,0 mg Subst.: 113,6 mg AgCl. — 4,167 mg Subst.: 5,230 mg AgJ. — 0,3089 g Subst. in 20 g Benzol: $\Delta = 0{,}430°$.

$C_{10}H_{17}OCl$ (188,6) Ber. C 63,63 H 9,07 Cl 18,80 $OCH_3$ 16,45

Gef. „ 63,64 „ 8,97 „ 18,61 „ 16,58 M 178.

Man erhält also das gleiche Gemisch wie bei der Umsetzung von Butadien mit Chlormethyläther. Bei einem zweiten Ansatz mit 3 g Chlorzink stieg die Ausbeute an Methoxy-chlor-nonadienen auf 3,5 g = 9% d. Th. Es wurden nur 8 ccm Butadien = 40% d. A. und 14,4 g Pentenäther = 53% d. A. zurückerhalten.

**Tertiär-Butylchlorid und Butadien.**

(1-Chlor-5,5-dimenthyl-hexen-2 [XI] und isomere Chlor-dodecadiene [XIV und XV]).

Ansatz: 23,1 g = 28 ccm Tertiär-Butylchlorid (0,25 Mol), 15,1 g = 24 ccm Butadien (0,28 Mol) und 0,2 g Zinntetrachlorid. Der Katalysator löste sich klar in dem Butylchlorid. Dieses erstarrte in der Kältemischung, taute aber nach kurzem Stehen in Eis wieder auf und ließ sich jetzt mit dem darüber kondensierten Kohlenwasserstoff mischen. Im Verlauf von 5 Tagen färbte sich der Rohrinhalt allmählich rotbraun. Unverändertes Butadien destillierte beim Oeffnen der Röhre nicht mehr ab. Aufarbeitung nach Methode B. Aus den bis zu einem Bad von 50° bei 25 mm übergehenden Anteilen ließen sich 11,6 g Tertiär-Butylchlorid

vom Siedep. 51° (= 50% d. A.) wiedergewinnen. Der Rückstand liefert bei der Destillation über eine Widmerspirale 6,6 g reines Chlor-octen als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep.$_{10}$: 46°, die Permanganat stark entfärbt und beim Schütteln mit Wasser praktisch kein Halogen abspaltet. Ausbeute 18% d. Th.

Siedep.$_{749}$: 162° (nach *Siwolobow*). $D_4^{20}$ = 0,8821.

0,1208 g Subst.: 0,2890 g $CO_2$, 0,1113 g $H_2O$. — 0,1536 g Subst.: 0,1496 g AgCl.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_8H_{15}Cl$ (146,6) | Ber. | C | 65,48 | H | 10,30 | Cl 24,22 |
| | Gef. | „ | 65,25 | „ | 10,31 | „ 24,10. |

Der in beträchtlicher Menge verbleibende Rückstand wird aus einem Claisenkolben weiter destilliert und ergibt 3 g des Gemisches der Chlor-dodeca-diene, die zunächst unter 10 mm in den Siedegrenzen 98—150° aufgefangen werden. Bei nochmaliger Destillation gehen sie unter 10 mm von 105—115° als farblose, schwach viscose Flüssigkeit von aromatischem Geruch über. Ausbeute 6% d. Th. Als Rückstand bleiben noch 10,5 g eines braunen, hochviscosen Oels.

Siedep.$_{758}$: 237° (nach *Siwolobow*). $D_4^{20}$ = 0,8895.

0,1427 g Subst.: 0,3763 g $CO_2$, 0,1382 g $H_2O$. — 0,1419 g Subst.: 0,1005 g AgCl. — 0,2638 g Subst. in 20 g Benzol $\Delta$ = 0,320°.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{12}H_{21}Cl$ (200,6) | Ber. | C | 71,75 | H | 10,51 | Cl 17,69 |
| | Gef. | „ | 71,92 | „ | 10,83 | „ 17,52 M 200. |

Bei einem sonst gleichen Ansatz, aber mit 0,2 g Chlorzink als Katalysator, siedeten 18 ccm (= 75% d. A.) Butadien wieder ab. 16,9 g (= 74% d. A.) Butylchlorid, Siedep. 51°, wurden unverändert zurückerhalten. Die Destillation lieferte 3,1 g = 8,5% d. Th. Chlor-octen vom Siedep.$_{10}$: 46° und 1,5 g = 3% d. Th. Chlor-dodeca-diene vom Siedep.$_{10}$: 105—115°. Dagegen blieben nur 1,4 g höher siedender Rückstand. Während also bei den Ansätzen mit Chlormethyläther das Ergebnis mit beiden Katalysatoren fast gleich war, liefert hier Zinntetrachlorid doppelt so hohe Ausbeuten wie Chlorzink, aber auch viel mehr höher siedende Produkte.

### Monochlor-essigsäure (XII) und Tertiär-Butyl-essigsäure (XIII) aus 1-Chlor-5,5-dimethyl-hexen-2 (XI).

(Ueber die Ausführung vgl. S. 39). Ansatz: 8 g Chlor-octen und 25 g Kaliumpermanganat. Aus der Acetonlösung wurde 1 g unverändertes Ausgangsmaterial vom Siedep. 162° isoliert. Die Destillation der Rohsäuren ergab 4,8 g einer farblosen Flüssigkeit, die unter 16 mm von 82—86° siedete. Da die Lage der Siedepunkte von Chloressigsäure

(89° bei 15 mm[1])) und Tertiär-Butylessigsäure (96° bei 26 mm[2])) eine Trennung durch Destillation unmöglich machte, wurde das Gemisch der Säuren direkt in die Anilide verwandelt. Das Umkristallisieren aus Benzol ergab 5,9 g eines Körpers, der nach Aussehen und Schmelzpunkt deutlich ein Gemisch war. Zur Trennung wurde er, wie früher beschrieben, mit 20 ccm Pyridin umgesetzt. Nach 3tägigem Stehen wurde nach Zugabe von Aether das auskristallisierte Acetanilid-pyridinium-chlorid abgesaugt. Es kristallisierte aus Alkohol in farblosen, feinen Prismen. Erhalten 1,5 g = 12% d. Th. Schmelzp. 242—243° unter Zersetzung. Schmelzpunkt des Vergleichspräparates 243° (Zersetzung).

0,2220 g Subst.: 0,1270 g AgCl. — 3,167 mg Subst.: 0,308 ccm N (21,5°, 760 mm).

$C_{13}H_{13}ON_2Cl$ (248,6) Ber. Cl 14,26 N 11,27
Gef. „ 14,15 „ 11,27.

Die Mutterlauge der Pyridinium-Verbindung lieferte bei der Aufarbeitung einen kristallinen Rückstand, aus dem sich durch Umkristallisieren zuerst aus Alkohol und schließlich aus Benzol 2,5 g reines Tertiär-Butylacetanilid gewinnen ließen. Lange, farblose Nadeln vom Schmelzp. 130°. Ausbeute 25% d. Th.

5,008 mg Subst.: 13,885 mg $CO_2$, 4,090 mg $H_2O$. — 3,368 mg Subst.: 0,220 ccm N (23°, 760 mm).

$C_{12}H_{17}ON$ (191,2) Ber. C 75,35 H 8,97 N 7,33
Gef. „ 75,62 „ 9,14 „ 7,53.

Der Schmelzpunkt des Anilids ist in der Literatur[3]) mit 131° angegeben. Auf eine Identifizierung durch ein Vergleichspräparat wurde verzichtet, da die Darstellung der Tertiär-Butyl-essigsäure durch Oxydation von Diisobutylen auch nach den Angaben des Amerik. Patents Nr. 2004066 recht langwierig ist.

Bei der Destillation der Rohsäuren blieb ein höhersiedender Rückstand, der bei der Destillation 0,5 g einer unter 19,5 mm bei 147° übergehenden, stark viscosen Säure ergab, die sehr schwache Halogenreaktion zeigte und in Soda nicht ganz klar löslich war. Wegen der geringen Menge konnte keine weitere Reinigung erfolgen. Es muß daher zunächst dahingestellt bleiben, ob die Säure vielleicht von geringen Beimengungen eines durch 1,2-Addition erhaltenen Körpers herrührt.

---

[1]) Festgestellt an einem Vergleichspräparat.

[2]) *Homeyer, Whitmore* und *Wallingford*, Journ. Amer. chem. Soc. 55, 4209 (1933).

[3]) *Homeyer, Whitmore* und *Wallingford* a. a. O.

### Tertiär-Butylbromid und Butadien.

(Brom-octen [XVI]).

Ansatz: 34,3 g = 29 ccm Butylbromid (0,25 Mol), 18,9 g = 30 ccm Butadien (0,35 Mol) und 0,2 g Chlorzink. Ebenso wie das Chlorid erstarrte auch das Butylbromid in der Kältemischung, taute aber nach kurzem Stehen in Eis wieder auf und ließ sich jetzt mit dem Butadien mischen. Ausgehend vom Katalysator färbt sich die Flüssigkeit im Verlauf von 3 Tagen allmählich braun. Beim Oeffnen der Röhre destillierten 18 ccm Butadien = 60% d. A. wieder ab. Aufarbeitung nach Methode B. Die bis zu einer Badtemperatur von 50° bei 25 mm übergehenden Anteile lieferten 26 g Butylbromid vom Siedep. 72° = 76% d. A. wieder zurück. Aus dem Rückstand ließen sich beim Destillieren über eine Widmerspirale 3,5 g reines Brom-octen als eine farblose, ähnlich wie das Chlorid riechende Flüssigkeit von Siedep.$_{11}$: 63° isolieren. Ausbeute = 7,5% d. Th. Beim längeren Aufbewahren färbt sich die Substanz braun. Siedep.$_{760}$: 181° unter geringer Zersetzung (nach *Siwolobow*). $D_4^{20}$ = 1,1188.

4,549 mg Subst.: 8,360 mg $CO_2$, 3,280 mg $H_2O$. — 165,4 mg Subst.: 163,2 mg AgBr.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_8H_{15}Br$ (191) | Ber. | C | 50,26 | H | 7,91 | Br 41,83 |
| | Gef. | „ | 50,12 | „ | 8,07 | „ 41,99. |

Ein höhermolekulares Additionsprodukt wurde hier aus dem verbleibenden, braunen viscosen Rückstand (5,5 g) nicht rein dargestellt; es ist wahrscheinlich in den unter 13 mm bei 122—130° übergehenden Anteilen enthalten.

Ein Additionsversuch mit Zinntetrachlorid als Katalysator gelang nicht. Der Ansatz ist auch nach 4tägigem Stehen völlig farblos und enthält nur unverändertes Ausgangsmaterial.

### Tertiär-Butylchlorid und Isobutylen.

Der Versuch sollte die von *Kondakow*[1]) beschriebene Umsetzung der beiden Körper mit der auch sonst von mir gewählten geringeren Katalysatormenge wiederholen. Außerdem ist die Aufarbeitung unter Ausschluß von Wasser erfolgt. Ein Unterschied ergab sich aber nicht.

Ansatz: 23 g = 28 ccm Butylchlorid (0,25 Mol), 16,8 = 25 ccm Isobutylen (0,30 Mol) und 0,2 g Chlorzink. Im Verlauf von 6 Tagen hatte sich die Flüssigkeit ganz schwach gelblich gefärbt; der Katalysator blieb völlig farblos. Unverändertes Isobutylen war nicht mehr zu beobachten. Die Aufarbeitung nach Methode B ergab bei 12 mm bis zu einer Badtemperatur von 40° 22 g Tertiär-Butylchlorid vom Siedep. 51°,

[1]) Journ. prakt. Chem. (2) 54, 442 (1896).

also praktisch die Gesamtmenge des angesetzten Chlorids. Der verbleibende Rückstand wurde direkt im Hochvakuum bei 0,5 mm weiter destilliert. Er lieferte 14 g einer farblosen Flüssigkeit, die bei der Fraktionierung 3,5 g Diisobutylen, Siedep. 101° [1]), 3 g Triisobutylen, Siedep. 177—178° [1]) und 0,5 g Tetraisobutylen, Siedep.$_{10}$: 105° [2]) ergab. Nur eine von 160—175° übergehende Zwischenfraktion (1,5 g), die unter 10 mm von 51—57° siedete, war etwas chlorhaltig.

0,4826 g Subst.: 0,468 g AgCl. Gef. Cl 2,40.

Ein durch Addition gebildetes Octylchlorid müßte einen Chlorgehalt von 23,90 haben und sollte unter 13 mm bei 41° sieden[3]). Es ist durchaus möglich, daß ein solcher Körper in der untersuchten Zwischenfraktion enthalten ist; eine Isolierung war bei der geringen Menge natürlich unmöglich.

Bei einem Kontrollversuch, der nur 25 ccm Isobutylen und 0,2 g Chlorzink, aber kein Tertiär-Butylchlorid enthielt, siedete nach 4tägigem Stehen das gesamte Isobutylen unverändert wieder ab. (Vgl. dazu die Ausführungen im theoretischen Teil[4])).

**Allylchlorid und -bromid und Butadien.**

a) Ansatz: 19 g = 21 ccm Allylchlorid, Siedep. 46°, 13,5 g = 22 ccm Butadien und 0,2 g Zinntetrachlorid. Im Verlauf von 4 Tagen hatte sich am Boden der Röhre etwas braunes Oel gebildet; die übrige Flüssigkeit blieb farblos. Beim Oeffnen siedeten 20 ccm Butadien wieder ab. Zurück blieben 17 g unverändertes Allylchlorid vom Siedep. 46° und ½ ccm eines braunen, viscosen Oels. Ein Ansatz mit 0,2 g Chlorzink hatte das gleiche Ergebnis. Auch eine Erhöhung der Katalysatormenge auf 1,5 g änderte das Ergebnis nicht.

b) Ein Ansatz von 30,3 g Allylbromid, Siedep. 71° und 13,5 g Butadien mit 0,2 g Chlorzink lieferte nach 3tägiger Versuchsdauer 12,5 g Butadien und 28 g Allylbromid zurück. Als Rückstand blieb auch hier nur ½ ccm eines braunen, honigartigen, nicht mehr destillierbaren Oels.

**Crotylchlorid.**

*1. Darstellung.*

Aus Butadien und Eisessig-Chlorwasserstoff: 135 g einer etwa 20%igen Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig, enthaltend 27,3 g HCl = 0,75 Mol, werden mit 41 g = 70 ccm (0,75 Mol) flüssigem

[1]) *Kondakow* a. a. O.
[2]) *Lebedew* und *Kobliansky*, B. 63, 103 (1930).
[3]) *Butlerow*, A. 189, 51.
[4]) S. S. 16.

Butadien in einer Druckflasche auf der Maschine geschüttelt. Nach 20 Stunden ist die ursprünglich in zwei Schichten getrennte Flüssigkeit homogen geworden und ganz schwach rosa gefärbt. Man läßt das nicht umgesetzte Butadien abdunsten und entfernt den Eisessig durch zweimaliges Waschen mit Eiswasser. Das zurückbleibende Oel wird mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Es enthält noch sehr viel Butadien, wodurch der Siedepunkt des Chlorids zunächst stark herabgedrückt wird. Die Destillation ergibt 22 g des von 64—85° übergehenden Gemisches von primärem und sekundärem Crotylchlorid[1]). Ausbeute 32% d. Th. Als Rückstand bleiben 2,6 g einer unter 16 mm von 32—80° siedenden Flüssigkeit, die vermutlich aus isomeren Butylen-chloriden besteht und bisher nicht weiter untersucht wurde[2]).

102,7 mg Subst.: 161,7 mg AgCl.
$C_4H_7Cl$ (90,5) Ber. Cl 39,18 Gef. 38,95.

*2. Trennung in die reinen Isomeren.*

230 g des von 64—85° übergehenden Gemisches wurden wiederholt über eine Widmerspirale fraktioniert. Isoliert wurden je 30 g der reinen Isomeren vom Siedep.$_{760}$: 64° und 85° als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten, die beim Schütteln mit Wasser rasch hydrolysieren[3]). Die Fraktionierung ist ziemlich langwierig, da die Zwischenfraktionen nur sehr langsam auseinandergehen. Offenbar bilden sich auch konstant siedende Gemische, die ja früher sogar zu der irrigen Annahme eines einheitlichen Körpers vom Siedep. 77° geführt hatten[4]). Außerdem treten schon beim Destillieren und Aufbewahren der einzelnen Fraktionen Umlagerungen auf (s. das folgende), so daß die geringe Ausbeute an reinen Isomeren erklärlich ist. Vielleicht würde sich, um wenigstens den Einfluß der Temperatur auszuschließen, ein Arbeiten unter partiell vermindertem Druck empfehlen, wie es so erfolgreich von *Young* und *Winstein*[5]) zur Isolierung der reinen Crotylbromide angewandt wurde.

*3. Umlagerungsversuche mit den isomeren Crotylchloriden.*

a) Beim Aufbewahren: Nach 5tägigem Stehen bei Zimmertemperatur war an dem sekundären Chlorid vom Siedep. 64° keine Veränderung wahrzunehmen; das primäre vom Siedep. 85° lieferte da-

[1]) *Baudrenghien*, Bull. Soc. Chim. Belg. 31, 160 (1922). (C. 1923,. I, 191).
[2]) Eine verbesserte Darstellung des Crotylchlorids ist inzwischen zum Patent angemeldet worden.
[3]) Vgl. die Hydrolysenergebnisse S. 64.
[4]) *Charon*, Ann. Chim. (7) 17, 228.
[5]) Journ. Amer. Chem. Soc. 57, 2013 (1935).

gegen bei der Destillation über eine Widmerspirale immer einen kleinen Vorlauf von niedriger siedenden Anteilen. Es war also hier eine teilweise Umlagerung in das andere Isomere eingetreten.

b) Mit Chlorzink: Je 10 g der beiden Isomeren blieben mit 0,1 g Chlorzink bei Zimmertemperatur verschlossen stehen. Es setzte sogleich eine Verfärbung des Katalysators ein, die von gelb allmählich in dunkelbraun überging. Im Verlauf von 5 Tagen färbte sich die ganze Lösung tief dunkelbraun. Beim Oeffnen der Flasche war etwas Chlorwasserstoff zu beobachten. Aufarbeitung nach Methode B. Die unter 16 mm bis zu einer Badtemperatur von 30° übergehenden Anteile (je 6 g) lieferten bei beiden Ansätzen ein gleichmäßig, von 70—84° siedendes Gemisch. Beide Isomere hatten sich also wechselseitig etwa zur Hälfte umgelagert. Ein bei beiden Ansätzen verbleibender, brauner, viscoser Rückstand enthält höhersiedende Körper, die aus Crotylchlorid in Gegenwart von Chlorzink entstehen. (Vgl. den nächsten Abschnitt.)

### *4. Polymerisation des Crotylchlorids.* (Dimeres Chlorid XXXXVIII).

80 g Crotylchlorid vom Siedep. 64—85° bleiben mit 1 g Chlorzink nach gutem Umschütteln in einer Flasche mit aufgesetztem Chlorcalcium-Rohr bei Zimmertemperatur stehen. Die Reaktion beginnt sofort, kenntlich an einer vom Katalysator ausgehenden Braunfärbung. Eine Erwärmung ist nicht zu beobachten. Die Lösung wird noch gelegentlich umgeschüttelt und färbt sich im Verlauf von 4 Tagen tief dunkelbraun. Beim Oeffnen der Flasche beobachtet man deutlich Chlorwasserstoff. Zum Entfernen des Chlorzinks wäscht man die braune Flüssigkeit direkt mit Wasser und trocknet das entstehende gelbe, stark mit Wasser emulgierte Oel gut mit Chlorcalcium. Die völlig trockene Lösung ist wieder dunkelbraun gefärbt; sie liefert bei der Destillation über eine Widmerspirale zunächst 50 g unverändertes Crotylchlorid vom Siedep. 64—85° (= 62% d. A.) zurück. Beim Fraktionieren des Rückstandes fängt man nach Abtrennung eines kleinen Vorlaufs die unter 10 mm von 78—88° übergehenden Anteile gesondert auf und erhält 9,5 g dimeres Crotylchlorid als farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die Permanganat stark entfärbt. Siedep.$_{10}$: 85°. Ausbeute 12% d. Th. $D_4^{20} = 1{,}0552$.

4,949 mg Subst.: 9,660 mg $CO_2$, 3,450 mg $H_2O$. — 0,1531 g Subst.: 0,2415 g AgCl. — 0,30 g Subst. in 19,51 g Benzol: $\Delta = 0{,}435°$.

$C_8H_{14}Cl_2$ (181) Ber. C 53,04 H 7,74 Cl 39,18
Gef. „ 53,26 „ 7,80 „ 39,02 M 177.

Der nach der Isolierung des dimeren Crotylchlorids verbleibende braune Rückstand (13 g = 16% d. A.) ergibt bei der weiteren Destilla-

tion noch 4,8 g einer farblosen, viscosen Flüssigkeit, die unter 10 mm von 100—160° übergeht. Ein einheitlicher Körper war daraus nicht mehr abzutrennen. Als nicht mehr destillierbarer Rückstand blieben 7,5 g eines braunen, hochviscosen Oels.

Die Reaktion wird stark beschleunigt, wenn die Ansätze geschüttelt werden, oder wenn man die Menge des Katalysators etwa auf das Zehnfache erhöht (2—3 g auf 20 g Chlorid). Nach wenigen Minuten setzt dann eine rasche Erwärmung der Flüssigkeit ein, die aber nach Erreichen der Siedetemperatur des Crotylchlorids (75—80°) bald wieder abklingt. Die Aufarbeitung kann nach etwa 1 Stunde erfolgen; die Ausbeuten sind die gleichen wie beim ersten Versuch.

Mit Zinntetrachlorid als Katalysator (0,2 g auf 20 g Chlorid) steigt die Temperatur in etwa 20 Min. ebenfalls auf 75°, um dann auch wieder rasch abzusinken. Dabei genügt es, nach Zugabe des Katalysators einmal gut umzuschütteln. Zinntetrachlorid wirkt also auch schon in geringer Menge sehr energisch. Die Farbe der Lösung ist hier zunächst prachtvoll goldgelb und geht schließlich in orange und dunkel-rotbraun über. Die Aufarbeitung (nach 1 Stunde) findet hier nach Methode B statt, da die Lösung viel viscoser als bei den Ansätzen mit Chlorzink ist und sich deshalb nicht für eine direkte Behandlung mit Wasser eignet. Die Destillation unter 14 mm liefert bis zu einer Badtemperatur von 60° 8 g unverändertes Crotylchlorid vom Siedep. 64—85° (= 40% d. A.) wieder zurück. Die Ausbeute an dimerem Chlorid vom Siedep.$_{10}$: 85° ist unverändert (2,3 g = 12% d. Th.); dagegen hat sich bedeutend mehr höhersiedender Rückstand gebildet (7 g = 35% d. A.), der auch viel viscoser als bei den Ansätzen mit Chlorzink ist und nicht weiter destilliert werden konnte.

### Crotylchlorid und Butadien.

(Isomere Chlor-octa-diene [XXIII und XXIV] und isomere Chlor-dodeca-triene [XXVII und XXVIII]).

Ansatz: 22,6 g = 25 ccm Crotylchlorid, Siedep. 64—85°, (0,25 Mol), 18,9 g = 30 ccm Butadien (0,35 Mol) und 0,2 g Chlorzink. Im Verlauf von 4 Tagen färbt sich die Flüssigkeit ausgehend vom Katalysator allmählich braun. Nach dem Oeffnen der Röhre sieden 10 ccm Butadien = 30% d. A. wieder ab. Aufarbeitung nach Methode B. Beim Abdestillieren unter 30 mm bis zu einer Badtemperatur von 40° wurden 6 g = 26% des angewandten Crotylchlorids (Siedep. 64—85°) aufgefangen. Der Rückstand liefert bei der Destillation über eine Widmerspirale 7 g des Gemisches der Chlor-octa-diene als eine unter 12 mm von 60—70° übergehende, farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch, die Per-

manganat stark entfärbt. Ausbeute 20% d. Th. Siedep.$_{760}$: 180° (nach *Siwolobow*). $D_4^{20} = 0{,}9229$.

4,754 mg Subst.: 11,585 mg $CO_2$, 3,810 mg $H_2O$. — 172,8 mg Subst.: 172,3 mg AgCl.

$C_8H_{13}Cl$ (144,6) Ber. C 66,39 H 9,06 Cl 24,52
Gef. „ 66,48 „ 8,97 „ 24,67.

Der in beträchtlicher Menge verbleibende Rückstand liefert beim Weiterdestillieren 2,2 g des Gemisches der Chlor-dodeca-triene als eine zunächst von 120—148° unter 14 mm aufgefangene, etwas viscose Flüssigkeit. Ausbeute 4% d. Th. Die aus mehreren Ansätzen vereinigten Fraktionen gehen bei nochmaliger Destillation im Hochvakuum unter 0,1 mm von 60—70° über. Als Rückstand blieben 7 g = 17% d. A. eines gelbbraunen, honigartigen Oels. $D_4^{20} = 0{,}9552$.

4,884 mg Subst.: 12,920 mg $CO_2$, 4,170 mg $H_2O$. — 16,997 mg Subst.: 11,985 mg AgCl.

$C_{12}H_{19}Cl$ (198,7) Ber. C 72,47 H 9,66 Cl 17,84
Gef. „ 72,17 „ 9,55 „ 17,44.

Bei einem sonst gleichen Ansatz, aber unter Verwendung von 0,5 g Zinntetrachlorid als Katalysator setzte sich nach dem Mischen des Chlorids mit Butadien ein gelber, flockiger Niederschlag am Boden ab, von dem ausgehend sich die Flüssigkeit allmählich braun färbte. Nach 20 Stunden war der gesamte Rohrinhalt zu einem rotbraunen Harz erstarrt. Butadien und Crotylchlorid waren ebenso wenig wie andere flüssige Reaktionsprodukte zu beobachten. Die Röhre wurde zerschlagen und das Harz mit Aether übergossen. Dabei ließ es sich, ohne daß es sich löste, in kleinere Stücke zerteilen, die nach mehrmaligem Waschen mit Aether eine goldgelbe Farbe annahmen und so elastisch wie Kautschuk waren. Nach dem Trocknen war diese Eigenschaft jedoch verschwunden. Das Harz war jetzt gelbbraun, klar durchsichtig und so spröde, daß es sich, wenn auch schwer, pulvern ließ. Es ist unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln, vermag aber einen Teil davon in sich aufzunehmen und erhält dann wieder seine Elastizität zurück. Beim Erhitzen schmilzt es unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und bildet nach dem Erkalten einen sehr harten, hellbraunen Lack.

5,468 mg Subst.: 14,610 mg $CO_2$, 4,780 mg $H_2O$. — 252,3 mg Subst.: 167,7 mg AgCl.

Gef. C 72,89 H 9,78 Cl 16,38.

Wurde die Butadienmenge auf das Dreifache erhöht (13,5 g Crotylchlorid (0,15 Mol), 25 g Butadien (0,45 Mol) und 0,5 g Zinntetrachlorid), so waren die Anfangserscheinungen die gleichen wie bei dem vorstehend beschriebenen Versuch. Nach 24 Stunden war der Rohrinhalt deutlich viscoser, jedoch nicht fest geworden. Beim Oeffnen siedeten noch 5 ccm

Butadien wieder ab. Es war ein sehr viscoses, braunes Oel entstanden, das nach Methode A aufgearbeitet wurde. Die Destillation unter 16 mm bis zu einer Badtemperatur von 60° lieferte 4 g Crotylchlorid vom Siedep. 64—85° zurück. Anschließend wurde im Hochvakuum weiter destilliert. Dabei ließen sich bis zu einer Badtemperatur von 70° noch 3 g eines farblosen Destillates vom Siedep.$_{0,2}$: 45—100° abtrennen. Zurück blieben 19 g eines fast farblosen, honigartigen Oels, das in Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich, in Alkohol und Aceton dagegen unlöslich war. Ausbeute = 50% d. A.

4,699 mg Subst.: 13,295 mg $CO_2$, 4,240 mg $H_2O$. — 16,997 mg Subst.: 11,985 mg AgCl.

Gef. C 77,17 H 10,10 Cl 12,51.

Wurde die Menge des Crotylchlorids sehr stark herabgesetzt, so daß auf 30 ccm Butadien nur 1 ccm Crotylchlorid neben 0,5 g Zinntetrachlorid kam, so war auch nach 2tägigem Stehen keine Umsetzung zu beobachten: Das gesamte Butadien siedete wieder ab, und das Crotylchlorid blieb unverändert zurück. Nach Erreichen der Zimmertemperatur reagierte es in bekannter Weise mit dem noch vorhandenen Zinntetrachlorid (vgl. S. 51). Wie danach zu erwarten war, tritt auch beim Stehenlassen von Butadien mit Chlorzink oder Zinntetrachlorid allein ohne Zugabe von Crotylchlorid keine Reaktion ein. Der Kohlenwasserstoff siedet dabei unverändert wieder ab.

### Crotylbromid und Butadien.

(Isomere Brom-octa-diene [XXXI und XXXII]).

Ansatz: 20,5 g = 16 ccm Crotylbromid, Siedep. 85—107° [1]), (0,15 Mol), 10,8 g = 17 ccm Butadien (0,2 Mol), und 0,2 g Chlorzink. Im Verlauf von 5 Tagen hat sich der Rohrinhalt, ausgehend vom Katalysator, allmählich rotbraun gefärbt. 5 ccm Butadien = 30% d. A. sieden wieder ab. Aufarbeitung nach Methode B. Beim Abdestillieren unter 25 mm bis zu einer Badtemperatur von 50° erhält man 2 g Crotylbromid, Siedep. 85—107° = 10% d. A. unverändert zurück. Die Destillation des Rückstandes über eine Widmerspirale liefert 5,3 g des Gemisches der Brom-octa-diene als eine farblose, unter 11 mm von 77—79° siedende Flüssigkeit, die ähnlich wie das Chlorid riecht und Permanganat stark entfärbt. Ausbeute 19% d. Th. $D_4^{20}$ = 1,1849.

4,669 mg Subst.: 8,710 mg $CO_2$, 2,890 mg $H_2O$. — 173,5 mg Subst.: 171,8 mg AgBr.

$C_8H_{13}Br$ (189) Ber. C 50,80 H 6,93 Br 42,27

Gef. „ 50,88 „ 6,93 „ 42,14.

[1]) Dargestellt nach Franz. Patent Nr. 653 338 (C. 1929, I, 3141) aus Eisessig-Bromwasserstoff und Butadien.

Ein höhermolekulares Additionsprodukt wurde hier aus dem zurückbleibenden, braunen, viscosen Rückstand (10,2 g) nicht rein isoliert. Es zeichnet sich jedoch eine unter 14 mm von 140—150° siedende Fraktion deutlich ab.

Zinntetrachlorid versagt hier als Katalysator. Die Ansätze enthalten nach 4tägigem Stehen nur unverändertes Ausgangsmaterial. Es tritt hier also die gleiche Erscheinung auf, wie sie bei den Ansätzen mit Tertiär-Butylchlorid beobachtet worden ist.

### Crotylchlorid und Isobutylen.

(2-Chlor-2-methyl-hepten-5 [XXXIII], 2-Methyl-hepten-5-ol-2 [XXXV] und 2-Methyl-heptanol-2 [XXXVII]).

Ansatz: 22,6 g = 25 ccm Crotylchlorid, Siedep. 64—85° (0,25 Mol), 17 g = 25 ccm Isobutylen (0,30 Mol), und 0,2 g Chlorzink. Im Verlauf von 6 Tagen färbten sich Flüssigkeit und Katalysator allmählich rotbraun. Isobutylen war beim Oeffnen der Röhre nicht mehr zu beobachten. Aufarbeitung nach Methode B. Die unter 12 mm bis zu einer Badtemperatur von 40° übergehenden Anteile (10 g) ließen sich bei der Destillation über eine Widmerspirale in zwei Fraktionen vom Siedep. 45—55° bzw. 77—84° zerlegen. Die höhersiedende (1 g) war unverändertes Crotylchlorid, Siedep. 64—85°, während die andere im wesentlichen aus Tertiär-Butylchlorid, Siedep. 51°, bestand (erhalten 6,5 g = 23% d. Th., ber. auf das angewandte Isobutylen). Der Rückstand lieferte beim Weiterdestillieren im Hochvakuum unter 0,5 mm bis zu einer Badtemperatur von 70° 10 g eines farblosen Destillates, aus dem sich nach Abtrennung eines kleinen Vorlaufs 7,5 g = 21% d. Th. einer angenehm riechenden Flüssigkeit vom Siedep.$_{10}$: 46—48° isolieren ließen.

2,214 mg Subst.: 5,345 mg $CO_2$, 2,040 mg $H_2O$. — 168,4 mg Subst.: 162,5 mg AgCl.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_8H_{15}Cl$ (146,6) | Ber. | C | 65,48 | H | 10,30 | Cl 24,22 |
| | Gef. | „ | 65,84 | „ | 10,31 | „ 23,87. |

Nach der Analyse liegt demnach ein Chlor-octen vor, das aber, wie im folgenden gezeigt wird, nicht einheitlich ist. Die nicht ganz befriedigenden Analysenwerte rühren wahrscheinlich von einer kleinen Beimengung von Diisobutylen (Siedep. 101°) her, das auch wohl den obenerwähnten Vorlauf bedingt, sich aber nicht ganz rein abtrennen ließ. Der Vorlauf siedete unter gewöhnlichem Druck bei 101—125°.

4,307 mg Subst.: 12,230 mg $CO_2$, 4,820 mg $H_2O$.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_8H_{16}$ (112,1) | Ber. | C | 85,70 | H | 14,30 | |
| | Gef. | „ | 83,81 | „ | 12,52. | |

Nach Abtrennung der Chlor-octene verblieben noch 16 g einer braunen, etwas viscosen Flüssigkeit, aus der keine einheitlichen Körper mehr zu erhalten waren.

Das nach der Analyse als Chlor-octen zu bezeichnende Reaktionsprodukt vom Siedep.$_{10}$: 46—48° enthält, wie im theoretischen Teil ausgeführt wurde[1]), eine kleine Menge des durch Addition von Tertiär-Butylchlorid an Butadien gebildeten 1-Chlor-5,5-dimethyl-hexen-2 (XI) vom Siedep.$_{10}$: 46°, das durch Destillation nicht abtrennbar ist. Da dieser Körper mit Wasser praktisch kein Halogen abspaltet, das erwartete Additionsprodukt aus Crotylchlorid und Isobutylen aber als tertiäres Chlorid ziemlich leicht und vor allem vollständig hydrolysieren sollte, wurden zur Feststellung der Mengenverhältnisse 0,5242 g des Gemisches vom Siedep.$_{10}$: 46—48° mit 99,5 g Wasser auf der Maschine geschüttelt[2]). Beim Titrieren von jeweils 20 ccm der Lösung mit n/10 NaOH und Phenolphtalein als Indikator stieg die gefundene Menge Chlorwasserstoff im Verlauf von 24 Stunden auf 85% des theoretischen Wertes. (Verbraucht 6,08 ccm n/10 NaOH, statt ber. 7,15 ccm.) Dieser Wert blieb auch nach 48 Stunden konstant. Danach besteht also die Fraktion vom Siedep.$_{10}$: 46—48° zu 85% aus dem Additionsprodukt aus Crotylchlorid und Isobutylen und zu 15% aus dem 1-Chlor-5,5-dimethyl-hexen-2 vom Siedep.$_{10}$: 46°.

Isolierung des 2-Methyl-hepten-5-ol-2 (XXXV): 16,3 g des Chloridgemisches wurden mit 486 ccm Wasser auf der Maschine geschüttelt. Der Fortgang der Hydrolyse wurde durch Titration von je 5 ccm verfolgt. Da die Lösung hier konzentrierter war als bei dem oben geschilderten Vorversuch, dauerte es 4 Tage bis der Wert von 85% erreicht war; er blieb auch hier beim weiteren Schütteln konstant. (Verbraucht: 9,30 ccm n/10 NaOH, statt ber. 11,11 ccm.) Ein großer Teil des entstandenen Carbinols war ungelöst. Nach dem Sättigen mit Natriumsulfat, wobei die wässerige Schicht sich stark trübte, wurde sechsmal gründlich ausgeäthert, und der Aether über Natriumsulfat getrocknet. Die Destillation über eine Widmerspirale lieferte einen unter 15 mm von 50—62° übergehenden Vorlauf und 8 g des reinen Carbinols als eine sehr angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep.$_{15}$ 67°, die Permanganat stark entfärbte. Ausbeute 65% d. Th. (ber. auf das hydrolysierende Chlorid). Siedep.$_{760}$: 170° (nach *Siwolobow*). $D_4^{20}$ = 0,8400.

4,812 mg Subst.: 13,175 mg $CO_2$, 5,450 mg $H_2O$.

$C_8H_{15}OH$ (128,1) Ber. C 74,93 H 12,58

Gef. „ 74,71 „ 12,67.

[1]) Vgl. S. 21.

[2]) Vgl. S. 64.

Der erwähnte Vorlauf (4 g) enthielt das aus Tertiär-Butylchlorid und Butadien entstandene 1-Chlor-5,5-dimethyl-hexen-2. Wegen der geringen Menge ließ es sich von dem Carbinol nicht rein abtrennen. 1 g einer unter 15 mm von 56—58° übergehenden Fraktion gab folgende Analysenwerte:

14,661 mg Subst.: 6,880 mg AgCl. — Ber. Cl 24,22 Gef. 11,61.

Die Anwesenheit eines nicht hydrolysierbaren Chlorids ist damit jedenfalls bewiesen.

p-Nitrobenzoat des 2-Methyl-hepten-5-ol-2: 0,7 g des Alkohols gelöst in 5 ccm Pyridin werden zu 1,05 g p-Nitrobenzoylchlorid, die in 5 ccm Pyridin suspendiert sind, zugegeben. Der im Verlauf von 3 Tagen entstandene Kristallbrei wird mit Aether und Wasser aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren von etwas ungelöstem p-Nitrobenzoesäureanhydrid (Schmelzp. 194°), wird der Aether durch gründliches Waschen mit verdünnter Salzsäure vom Pyridin und durch Schütteln mit Bicarbonat-Lösung von p-Nitrobenzoesäure befreit. Die nach dem Trocknen und Abdestillieren des Aethers zurückbleibenden öligen Kristalle werden durch Aufnehmen in leichtsiedendem Petroläther von geringen Mengen des noch vorhandenen Anhydrids getrennt und aus Petroläther unter Kühlung mit Kältemischung umkristallisiert. Erhalten: 0,2 g = 13% d. Th. Feine, gelblichweiße Nadeln vom Schmelzp. 66,5°.

5,266 mg Subst.: 12,565 mg $CO_2$, 3,340 mg $H_2O$. — 3,401 mg Subst.: 0,159 ccm N (25°, 761 mm).

$C_{15}H_{19}O_4N$ (277,1) Ber. C 64,95 H 6,90 N 5,05
Gef. „ 65,18 „ 6,89 „ 5,36.

Hydrierung zum 2-Methyl-heptanol-2 (XXXVII): 8 g des Octenols, Siedep.$_{15}$: 67°, wurden in 80 ccm 50%igen Acetons suspendiert und nach Zugabe von 0,25 g Palladiummohr[1]) mit aus reinem Zink und reiner Schwefelsäure bereitetem Wasserstoff bei Zimmertemperatur unter Normaldruck geschüttelt. Im Verlauf von 3 Stunden wurden 1684 ccm Wasserstoff verbraucht (ber. 1608 ccm; t = 24°, p = 760 mm). Das hydrierte Carbinol, das zum größten Teil ungelöst war, wurde in Aether aufgenommen. Die zurückbleibende wässerige Lösung wurde mit Natriumsulfat gesättigt und noch dreimal gründlich ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels lieferte die Destillation des Rückstandes 6 g des reinen Alkohols als eine unter 18 mm bei 70° siedende farblose Flüssigkeit von sehr angenehmem, blütenartigen Geruch, die gegen Permanganat gesättigt war. Ausbeute 75% d. Th. Siedep.$_{760}$: 163°. $D_4^{20}$ = 0,8179.

[1]) Präparat der *Schering-Kahlbaum-A.-G.*, Berlin.

4,872 mg Subst.: 13,140 mg $CO_2$, 6,079 mg $H_2O$.

$C_8H_{17}OH$ (130,1) Ber. C 73,76 H 13,94
Gef. „ 73,56 „ 13,96.

p-Nitrobenzoat des Carbinols: Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgte wie auf Seite 57: 2,6 g des Alkohols und 4 g p-Nitrobenzoylchlorid ergeben 2,2 g reines p-Nitrobenzoat; Ausbeute 40% d. Th. Beim Umkristallisieren aus Petroläther erhält man gelblichweiße Nadeln vom Schmelzp. 54,5°. Die Mischprobe mit dem Nitrobenzoat des aus Capronsäure-ester erhaltenen 2-Methyl-heptanols-2 (s. dieses) ergibt keine Depression. Beide Körper sind also identisch.

## 2,4-Dimethyl-hexanol-2 (XXXVIII).

Das Carbinol wurde aus $\beta$-Methyl-valeriansäure-ester (Siedep.$_{16}$: 55° und Methyl-magnesiumjodid dargestellt[1]). Siedep.$_{16}$: 59°. Siedep.$_{760}$: 154°. Farblose Flüssigkeit von terpenähnlichem Geruch. $D_4^{20} = 0{,}8231$.

Das p-Nitrobenzoat ist nicht beschrieben: 3,9 g des Alkohols und 6,1 g p-Nitrobenzoylchlorid liefern bei der üblichen Aufarbeitung 2,7 g des Esters, der aus Petroläther in groben, verwachsenen, gelblichweißen Nadeln kristallisiert. Schmelzp. 41°. Ausbeute 30% d. Th.

5,093 mg Subst.: 12,085 mg $CO_2$, 3,560 mg $H_2O$. — 3,540 mg Subst.: 0,167 ccm N (27°, 749 mm).

$C_{15}H_{21}O_4N$ (279,2) Ber. C 64,47 H 7,59 N 5,01
Gef. „ 64,71 „ 7,82 „ 5,29.

## 2-Methyl-heptanol-2 (XXXVII).

Dargestellt aus Capronsäure-ester und Methyl-magnesiumjodid[2]). Siedep.$_{18}$: 70°. Siedep.$_{760}$: 163°. $D_4^{20} = 0{,}8178$.

Das p-Nitrobenzoat war ebenfalls nicht beschrieben: 2,6 g des Alkohols und 4 g p-Nitrobenzoylchlorid ergeben bei der üblichen Aufarbeitung 2,4 g reines p-Nitrobenzoat. Ausbeute 43% d. Th. Beim Umkristallisieren aus Petroläther unter starker Kühlung erhält man gelblichweiße Nadeln vom Schmelzp. 54,5°.

4,880 mg Subst.: 11,545 mg $CO_2$, 3,330 mg $H_2O$. — 3,132 mg Subst.: 0,143 ccm N (24°, 754 mm).

$C_{15}H_{21}O_4N$ (279,2) Ber. C 64,47 H 7,59 N 5,01
Gef. „ 64,54 „ 7,64 „ 5,21.

[1]) *Levene* und *Marker*, Journ. biol. Chem. 91, 4162 (1931). (C. 1931, II, 3327).
[2]) *Masson*, Compt. rend. 132, 483.

### Crotylchlorid und Cyclohexadien-1,3.

Das Dien wurde nach dem Verfahren von *Hofmann* und *Damm*[1]) durch Alkoholabspaltung aus 1-Aethoxy-$\Delta^2$-tetrahydrobenzol dargestellt und war frisch über Natrium im Kohlensäurestrom destilliert worden. Siedep. 80,5°.

15 g Crotylchlorid, Siedep. 64—85° (0,16 Mol), und 13,5 g Dien (0,17 Mol) wurden in einer mit $CO_2$ gefüllten Flasche mit 0,2 g Chlorzink versetzt und blieben nach gutem Umschütteln verschlossen stehen. Katalysator und Flüssigkeit färbten sich zunächst rosa, bald ging die Farbe aber in braun über und war im Verlauf von 4 Tagen tief blauschwarz geworden. Bei der Aufarbeitung nach Methode B gingen unter 35 mm bis zu einer Badtemperatur von 55° 11 g einer farblosen Flüssigkeit vom Siedep. 73—85° über, die ein Gemisch von Crotylchlorid und Cyclohexadien darstellte, das durch Destillation nicht zu trennen war. Da das Halogen im Crotylchlorid leicht und vollständig hydrolysiert[2]), wurden zur Feststellung des Gehalts an Crotylchlorid 0,2242 g des Gemisches vom Siedep. 73—85° mit 50 ccm Wasser 24 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Verbraucht: 6,80 ccm n/10 NaOH für 15 ccm statt ber. 7,43 ccm (= 91,5% d. Th.). Das Gemisch vom Siedep. 73—85° enthielt also 10,1 g Crotylchlorid (= 67% d. A.) und 0,9 g Cyclo-hexadien. Als Rückstand blieben 16 g eines blauschwarzen, nicht mehr fließenden Harzes, das sich in Aether mit gelber Farbe löste.

### Crotylchlorid und Styrol.

1) 22,6 g Crotylchlorid, Siedep. 64—85° (0,25 Mol), 25 g frischdestilliertes Styrol, Siedep.$_{20}$ 47° (0,24 Mol) und 0,2 g Chlorzink blieben nach gutem Umschütteln 4 Tage verschlossen stehen. Die Lösung hatte sich in dieser Zeit tief dunkelbraun gefärbt und war deutlich viscoser geworden. Aufarbeitung nach Methode B. Bei der Destillation unter 18 mm bis zu einer Badtemperatur von 35° erhielt man 8 g Crotylchlorid vom Siedep. 64—85° wieder zurück (= 35% d. A.). Die Aufarbeitung des Rückstandes lieferte 5,5 g einer unter 18 mm von 80—160° übergehenden schwach viscosen Flüssigkeit, aus der kein einheitlicher Körper zu erhalten war und 29 g = 60% d. Th. eines klar rotbraunen, äußerst zähflüssigen Oels. Unverändertes Styrol war also nicht mehr vorhanden.

4,965 mg Subst.: 15,075 mg $CO_2$, 3,410 mg $H_2O$. — 18,369 mg Subst.: 7,040 mg AgCl.

Gef. C 82,82 H 7,69 Cl 9,47.

[1]) Mitt. d. Schles. Kohlenforschungsinst. der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft in Breslau, Bd. II, 118 (1925).

[2]) Vgl. S. 64.

2) 5,6 g Crotylchlorid, Siedep. 64—85° (0,06 Mol) und 19 g Styrol, Siedep.$_{20}$: 47° (0,18 Mol = 3fach molare Menge), blieben mit 0,2 g Chlorzink nach gutem Umschütteln verschlossen stehen. Im Verlauf von 4 Tagen hatte sich die Flüssigkeit hell rotbraun gefärbt und war so viscos geworden, daß sie zum Ausgießen erst ½ Stunde auf 50° erwärmt werden mußte. Aufarbeitung nach Methode B. Bei der Destillation unter 20 mm erhielt man bis zu einer Badtemperatur von 60° 0,3 Crotylchlorid zurück. Unverändertes Styrol war nicht mehr zu beobachten. Es wurden nur 2,3 g einer unter 0,3 mm von 51—121° übergehenden, schwach viscosen Flüssigkeit isoliert. Als Rückstand blieben 20 g eines hellgelben, klaren Harzes, das bei Zimmertemperatur kaum mehr fließt und bei 100° zähflüssig wird. Ausbeute 80% d. Th.

4,884 mg Subst.: 15,325 mg $CO_2$, 3,390 mg $H_2O$. — 16,480 mg Subst.: 4,620 mg AgCl.

Gef. C 85,61 H 7,77 Cl 6,93.

3) 11,3 g Crotylchlorid, Siedep. 64—85° (0,125 Mol), wurden mit 12,5 g Styrol, Siedep.$_{20}$: 47° (0,12 Mol) gut gemischt und nach Vorkühlung in Eis mit 0,2 g Zinntetrachlorid versetzt. Unter dauernder Außenkühlung stieg die Temperatur der Lösung in 3 Min. auf 70°. Die Flüssigkeit nahm dabei eine orangerote Färbung an und wurde deutlich viscoser. Beim weiteren Stehen in Eis sank die Temperatur bald, stieg aber wieder, als die Kühlung entfernt wurde, in ½ Stunde auf 40°, um dann allmählich von selbst abzusinken. 1 Stunde nach Beginn der Reaktion war wieder Zimmertemperatur erreicht. Die Flüssigkeit hat sich tief rotbraun gefärbt und ist sehr viscos geworden. Sie blieb noch 20 Stunden stehen, wurde dann nach Methode A aufgearbeitet. Crotylchlorid und Styrol waren nicht mehr zu beobachten. Nach Abtrennung von 2 g einer unter 0,3 mm von 51—108° übergehenden, schwach viscosen Flüssigkeit wurden als Rückstand 20 g eines braunen Harzes erhalten, das bei Zimmertemperatur biegsam und knetbar war und bei 100° zähflüssig wurde. Es ist löslich in Aether, Benzol und Chloroform und unlöslich in Aceton und Alkohol. Ausbeute 84% d. Th.

5,000 mg Subst.: 14,545 mg $CO_2$, 3,540 mg $H_2O$. — 11,270 mg Subst.: 5,660 mg AgCl.

Gef. C 79,38 H 7,93 Cl 12,42.

Kontrollversuche: 1) 4,5 g Styrol und 0,2 g Chlorzink. Im Verlauf von 4 Tagen war keine Veränderung zu beobachten. Die Flüssigkeit wurde vom Katalysator abgegossen und ergab bei der Destillation 4 g reines Styrol vom Siedep.$_{20}$: 47°. Ein höher siedendes Umwandlungsprodukt war also nicht entstanden.

2) 4,5 g Styrol wurden in Eis vorgekühlt und mit 0,2 g Zinntetrachlorid

versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich sogleich gelb und erwärmte sich bald sehr stark. Nach 10 Min. klang die Erwärmung wieder ab. Das gesamte Styrol hatte sich in ein glasklares, hellgelbes, sehr sprödes Harz verwandelt, das völlig verschieden von dem aus Styrol bei Gegenwart von Crotylchlorid mit Zinntetrachlorid entstandenen Körper war.

**Additionsversuche mit Isobutenchlorid (XXXIX).**

Zur Verfügung stand ein technisches Produkt der *I. G. Farbenindustrie A.-G.*, aus dem durch sorgfältige Destillation über eine Widmerspirale zunächst höhere Chlorierungsprodukte abgetrennt wurden. Zur Anwendung kamen die scharf bei 72—73° übergehenden Anteile[1]).

a) Mit Butadien: Ansatz: 22,6 g Isobutenylchlorid (0,25 Mol), 18,9 g = 30 ccm Butadien (0,35 Mol) und 0,2 g Chlorzink. Im Verlauf von 4 Tagen waren keine Veränderungen zu beobachten. 30 ccm Butadien siedeten wieder ab. Die zurückbleibende Flüssigkeit wurde vom Chlorzink abgegossen und lieferte bei der Destillation 20 g Isobutenylchlorid vom Siedep. 72—73°.

b) Mit Isobutylen: Ansatz: 22,6 g Isobutenylchlorid (0,25 Mol), 17 g Isobutylen (0,30 Mol) und 0,2 g Chlorzink. Auch hier war nach 4tägigem Stehen keine Verfärbung des Ansatzes eingetreten. 20 ccm Isobutylen siedeten wieder ab. Die zurückbleibende Flüssigkeit wurde vom Katalysator abgegossen und ergab bei der Destillation 22 g Isobutenylchlorid vom Siedep. 72—73°.

c) Mit Styrol: 11,3 g Isobutenylchlorid (0,125 Mol), 13 g Styrol, Siedep.$_{20}$: 47° (0,125 Mol) und 0,2 g Chlorzink blieben 4 Tage verschlossen stehen. Die Lösung färbte sich dabei allmählich schwach hellbraun. Die Aufarbeitung nach Methode B lieferte unter 20 mm bis zu einer Badtemperatur von 35° 9,5 g Isobutenylchlorid vom Siedep. 72—73° zurück (= 84% d. A.). Die weitere Destillation ergab 8 g Styrol (= 62% d. A.) vom Siedep.$_{20}$: 47° und als Rückstand 3,5 g eines hellbraunen, nicht mehr fließenden Harzes.

**Cinnamylchlorid (XXXX) und Butadien.**

Das Chlorid wurde nach der Vorschrift von *Meisenheimer* und *Link*[2]) aus Zimtalkohol und Chlorwasserstoff dargestellt. Siedep.$_{18}$: 121°.

Ansatz: 30,5 g Cinnamylchlorid (0,20 Mol), 15,7 g = 25 ccm Butadien (0,29 Mol) und 0,2 g Chlorzink. Im Verlauf von 5 Tagen färbte sich der Ansatz allmählich hellbraun. 15 ccm Butadien = 60% d. A. siedeten wieder ab. Bei der Aufarbeitung nach Methode A wurden unter 0,4 mm

[1]) Vgl. *Pogorshelski*, C. 1905, I, 667.
[2]) A. 479, 240 (1930).

bis zu einer Badtemperatur von 140° 6 g Cinnamylchlorid vom Siedep.$_{18}$ 121° zurückerhalten (= 20% d. A.). Aus dem verbleibenden, braunen, hochviscosen Rückstand ließen sich keine destillierbaren Anteile mehr gewinnen.

Kontrollversuch: 10 g Cinnamylchlorid und 0,2 g Chlorzink. Nach dem Zugeben des Chlorzinks und gutem Umschütteln trat sofort Braunfärbung ein. Die Lösung erwärmte sich sehr stark. Nach wenigen Minuten setzte eine heftige Chlorwasserstoff-Entwicklung ein, wobei die Farbe nach violett umschlug. Die Reaktion war bald zu Ende; zurück blieb ein violettes, nicht mehr fließendes Harz.

**1-Chlor-cyclohexen-2 und Butadien** (XXXXII—XXXXIV).

Die Darstellung des Chlorids erfolgte durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an Cyclohexadien-1,3 nach den Angaben von *Courtot* und *Pierron*[1]). Siedep.$_{21}$: 46,5°.

Ansatz: 29 g Chlor-cyclohexen (0,25 Mol), 15,7 g = 25 ccm Butadien (0,29 Mol) und 0,2 g Chlorzink. Der Katalysator wurde hier erst zuletzt zugegeben, da, wie ein Vorversuch zeigte, das Chlorid sehr rasch mit Chlorzink unter Violettfärbung und Entwicklung von etwas Chlorwasserstoff reagierte, wobei die Lösung deutlich viscoser wurde. Schon beim Stehen in Eis färbte sich der Ansatz allmählich hellbraun. Im Verlauf von 4 Tagen war die Farbe in hell rotviolett übergegangen. 2 ccm Butadien siedeten wieder ab. Aufarbeitung nach Methode B. Beim Destillieren im Hochvakuum unter 0,5 mm wurden bis zu einer Badtemperatur von 40° 10,5 g Chlor-cyclohexen vom Siedep.$_{21}$: 46,5° = 36% d. A. unverändert zurückerhalten. Die rotviolette Farbe des Rückstandes ging beim Behandeln mit Wasser in hellgelb über. Bei der Destillation wurden die unter 19 mm von 110—130° übergehenden Anteile gesondert aufgefangen und nochmals im Hochvakuum über eine Widmerspirale destilliert. Man erhält 15 g des reinen Additionsproduktes als eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die Permanganat stark entfärbt und beim Schütteln mit Wasser nur spurenweise Halogen abspaltet. Siedep.$_{0,1}$: 60°. Siedep.$_{760}$: 226°. Ausbeute 35% d. Th. $D_4^{20}$ = 0,9960.

5,154 mg Subst.: 13,255 mg $CO_2$, 4,070 mg $H_2O$. — 243,4 mg Subst.: 203,8 mg AgCl.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{10}H_{15}Cl$ (170,6) | Ber. | C 70,35 | H 8,86 | Cl 20,79 |
| | Gef. | „ 70,17 | „ 8,84 | „ 20,71. |

Aus dem verbliebenen Rückstand ließen sich 3,5 g einer unter 0,2 mm von 72—146° übergehenden farblosen Flüssigkeit abtrennen, in der wahrscheinlich noch ein höhermolekulares Additionsprodukt enthalten ist.

[1]) Bull. Soc. chim. France (IV), 45, 286 (1929).

Es wurde jedoch bisher nicht rein isoliert. Zurück blieben 4,5 g eines braunen, sehr viscosen Oels.

Oxydation des Additionsproduktes (Ueber die Ausführung vgl. S. 56): Ansatz: 8 g Chlorid und 42 g Permanganat. Beim Stehen über Nacht war völlige Entfärbung eingetreten. An Rohsäuren wurden insgesamt 6,8 g erhalten. Bei der Destillation unter 19 mm ließ sich bis zu einer Badtemperatur von 130° keine Säure isolieren. Zurück blieb ein dunkelbrauner, kaum mehr fließender Rückstand, der nicht zur Kristallisation zu bringen war.

Titration mit Brom zur Bestimmung der Zahl der Doppelbindungen: 0,7805 g des Additionsproduktes wurden in 15 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Kühlung mit einer Lösung von 3,2 g Brom in 50 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt. Zu Anfang trat sehr rasche Entfärbung ein; es entwickelte sich aber auch beträchtlich Bromwasserstoff, sodaß eine scharfe Titration unmöglich war. Verbraucht wurden etwa 25 ccm der Lösung. (Ber. für eine Doppelbindung 11,5 ccm, für zwei 23 ccm.)

**1-Chlor-cyclopenten-2 und Butadien** (XXXXVI bzw. XXXXVII).

Cyclopentadien wurde durch Erhitzen von frisch destillierten Dicyclopentadien, Siedep.$_{21}$ 68°, auf 200° unter gewöhnlichem Druck dargestellt[1]). Siedep. 42°. Die Darstellung des Chlorids erfolgte nach den Angaben von *Noller* und *Adams*[2]) durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an das Dien. Siedep.$_{30}$: 25°. Das Chlorid ist bei Zimmertemperatur sehr zersetzlich; es wurde daher sogleich nach der Darstellung mit Butadien umgesetzt.

Ansatz: 25,6 g Chlorid (0,25 Mol), 15,7 g = 25 ccm Butadien, (0,29 Mol) und 0,2 g Chlorzink. Da das Chlorid, ebenso wie das Chlor-cyclo-hexen heftig mit Chlorzink reagiert, wurde auch hier der Katalysator erst zuletzt zugegeben. Nach kurzem Stehen in Eis färbte sich die ganze Flüssigkeit braun. Im Verlauf von 4 Tagen wurde die Farbe tiefviolett. Butadien war nicht mehr vorhanden; dagegen konnte etwas Chlorwasserstoff beobachtet werden. Bei der Aufarbeitung nach Methode B wurden unter 20 mm bis zu einer Badtemperatur von 40° 1 g Chlor-cyclopenten vom Siedep.$_{30}$: 25° zurückerhalten. Die Farbe des tiefvioletten Rückstandes schlug beim Waschen mit Wasser nach orangerot um. Bei der Destillation über eine Widmerspirale wurden 17 g einer unter 19 mm von 86—96° übergehenden Fraktion aufgefangen, die bei nochmaliger Destillation unter 19 mm scharf bei 91° siedete. Die Flüssigkeit riecht angenehm

[1]) *Kraemer* und *Spilker*, B. 29, 558 (1896).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 2446 (1926).

aromatisch und entfärbt stark Permanganat. Beim Schütteln mit Wasser erfolgt nur spurenweise Hydrolyse des Halogens. Ausbeute 41% d. Th.

1) 238,6 mg Subst.: 170,5 mg AgCl. — 2) 253,3 mg Subst.: 182,8 mg AgCl.
$C_9H_{13}Cl$ (156,6) Ber. Cl 22,64
Gef. „ 1) 17,68, 2) 17,85.

Das entstandene Additionsprodukt ist also sichtlich von einem wahrscheinlich chlorfreien Körper begleitet, der sich aber durch Destillation nicht abtrennen läßt. Aus dem verbleibenden Rückstand konnten noch 3,7 g einer unter 18 mm von 110—175° übergehenden Fraktion isoliert werden, die vielleicht ein höhermolekulares Additionsprodukt enthält. Zurück blieben 11,2 g eines rotbraunen, nicht mehr fließenden Harzes.

### Hydrolyse von Alkylchloriden.

Zu den Versuchen wurden jeweils 0,4—0,5 g Substanz in kleinen Eimerchen von etwa 1 ccm Inhalt abgewogen und mit 99,5 ccm Wasser in einer 250 ccm fassenden Flasche mit Glasstopfen auf der Maschine geschüttelt. Falls sich die Substanz sofort klar im Wasser löste, erübrigte sich das Schütteln; ebenso wurde es nicht weiter fortgesetzt, wenn die Lösung im Verlauf der Reaktion klar und homogen geworden war. Unter „Bemerkungen" ist jeweils angegeben, nach welcher Zeit dies eingetreten war. Fehlt das Wort „homogen", so waren auch nach beendetem Versuch noch ungelöste Teile organischer Substanz vorhanden.

Um das Fortschreiten der Hydrolyse zu verfolgen, wurden nach bestimmten Zeiten je 15 ccm der Lösung herauspipettiert und mit n/10 Natronlauge und Phenolphtalein als Indikator titriert. Die Umrechnung auf Prozente an gebildetem Chlorwasserstoff erfolgte durch Vergleich der so gefundenen Werte mit der für eine vollständige Hydrolyse berechneten Anzahl ccm Natronlauge.

Bei nicht homogenen Lösungen können leicht dadurch Fehler entstehen, daß beim Herauspipettieren die entnommene Flüssigkeit zuviel oder zu wenig suspendiertes Chlorid im Verhältnis zu der Menge des Wassers enthält, sodaß die zurückbleibende Lösung eine Konzentrationsänderung erfährt. Dies muß sich natürlich bei den weiteren Titrationen sehr stark bemerkbar machen. Durch gründliches Schütteln der Ansätze läßt sich jedoch eine so gleichmäßige Suspension erzielen, daß dieser Fehler ausgeschaltet wird, besonders, wenn das Herauspipettieren so rasch geschieht, daß die Flüssigkeit nicht dazu kommt, sich beim Stehen wieder zu entmischen. Der beste Beweis dafür, daß Fehler dieser Art nicht auftraten, liegt darin, daß bei allen vollständig hydrolysierenden Chloriden der Endwert von 100% in sehr guter Uebereinstimmung erreicht wurde, während er bei vorangegangener Konzentrationsänderung entweder unter- oder überschritten werden müßte.

Die Versuche sind nicht im Thermostaten ausgeführt worden, da die Raumtemperatur für die zu fordernde Genauigkeit genügend konstant war. Wiederholungen mit der gleichen Substanz haben ergeben, daß die auftretenden Unterschiede sich zwischen 1 und 2% bewegen. Als Beispiel seien 2 Versuchsreihen angeführt, die sich bei der Hydrolyse des sekundären Crotylchlorids vom Siedep. 64° ergaben:

| 15 Min.: | 30 Min.: | 1 Stunde: | 3 Stunden: | 6 Stunden: |
|---|---|---|---|---|
| 27,3 | 45,7 | 71,0 | 91,4 | 100 |
| 28,7 | 46,9 | 71,7 | 92,2 | 100 |

Die geringen Unterschiede, die zu beobachten sind, beruhen vor allem darauf, daß die Versuchsdauer bei den einzelnen Ansätzen nie ganz genau dieselbe sein kann, da ja die Hydrolyse auch noch während des Herauspipettierens und vor allem während der Titration weiterläuft. Dadurch ist eine sekundengenaue Uebereinstimmung natürlich nicht möglich, und deshalb eignet sich die Methode auch nur zur Untersuchung verhältnismäßig langsam hydrolysierender Körper, wie sie hier meist vorlagen. Bei der Wahl noch kleinerer Zeitabschnitte würde sich nämlich dieser Fehler so stark bemerkbar machen, daß keine verläßlichen Resultate mehr zu erhalten wären. Aus diesem Grunde wurde auch darauf verzichtet, mit der Versuchsdauer unter 15 Min. herunterzugehen, obwohl dies bei den Chloriden, die nach dieser Zeit schon vollständig hydrolysiert waren, sicherlich noch erhebliche Unterschiede ergeben hätte.

| Substanz:<br>Ber. ccm n/10 NaOH:<br>Temperatur: | Zeit in Stunden: | Verbrauchte ccm n/10 NaOH: | Hydrolysierter Anteil in %: | Bemerkungen: |
|---|---|---|---|---|
| 1. Allylchlorid . . . . . | 24 | 0,35 | 4 | homogen von Anfang an |
| 0,4981 g Subst. | | | | |
| ber. 9,77 ccm NaOH | | | | |
| t = 22° | | | | |
| 2. Isobutenylchlorid . . . . . | 24 | 0,50 | 8 | |
| 0,4022 g Subst. | | | | |
| ber. 6,67 ccm NaOH | | | | |
| t = 22° | | | | |
| 3. Cinnamylchlorid. . . . . | ¼ | 1,45 | 36 | |
| 0,4100 g Subst. . . . . | ½ | 2,70 | 67 | |
| ber. 4,03 ccm NaOH . . . . . | 1 | 4,02 | 100 | homogen |
| t = 22° | | | | |
| 4. Tertiär-Butylchlorid . . . . . | ¼ | 8,46 | 100 | homogen |
| 0,5232 g Subst. | | | | |
| ber. 8,48 ccm NaOH | | | | |
| t = 21° | | | | |

| Substanz:<br>Ber. ccm n/10 NaOH:<br>Temperatur: | Zeit in Stunden: | Verbrauchte ccm n/10 NaOH: | Hydrolysierter Anteil in %: | Bemerkungen: |
|---|---|---|---|---|
| 5. Crotylchlorid, primär . . . . . | ¼ | 1,15 | 16 | |
| 0,4257 g Subst. . . . . | ½ | 2,22 | 32 | |
| ber. 7,05 ccm NaOH . . . . . | 1 | 4,35 | 62 | homogen |
| t = 21° . . . . . | 3 | 6,50 | 92 | |
| | 6 | 7,06 | 100 | |
| 6. Crotylchlorid, sekundär . . . . | ¼ | 1,85 | 27 | |
| 0,4094 g Subst. . . . . | ½ | 3,10 | 46 | |
| ber. 6,79 ccm NaOH . . . . . | 1 | 4,82 | 71 | homogen |
| t = 21° . . . . . | 3 | 6,20 | 92 | |
| | 6 | 6,79 | 100 | |
| 7. Chlorpentenäther, primär . . . . | ½ | 0,36 | 8 | homogen |
| 0,4314 g Subst. . . . . | 1 | 0,60 | 13 | von An- |
| ber. 4,81 ccm NaOH . . . . . | 3 | 1,31 | 27 | fang an |
| t = 22° . . . . . | 24 | 3,90 | 81 | |
| 8. Chlorpentenäther, sekundär. . . | ½ | 0,43 | 9 | |
| 0,4176 g Subst. . . . . | 1 | 0,75 | 16 | |
| ber. 4,66 ccm NaOH . . . . . | 3 | 1,67 | 36 | homogen |
| t = 22° . . . . . | 24 | 4,30 | 92 | |
| 9. 1-Chlor-cyclohexen-2 . . . . . | ¼ | 5,48 | 100 | homogen |
| 0,4255 g Subst. | | | | |
| ber. 5,48 ccm NaOH | | | | |
| t = 22° | | | | |
| 10. 1-Chlor-cyclopenten-2 . . . . . | ¼ | 6,15 | 100 | homogen |
| 0,4215 g Subst. | | | | |
| ber. 6,17 ccm NaOH | | | | |
| t = 23° | | | | |
| 11. 1-Chlor-5,5-dimethylhexen-2 . . | 24 | 0,10 | 2 | |
| 0,4205 g Subst. | | | | |
| ber. 4,30 ccm NaOH | | | | |
| t = 22° | | | | |
| 12. Additionsprodukt aus 1-Chlor- | | | | |
| cyclohexen-2 und Butadien . . . | 24 | 0,20 | 5 | |
| 0,4745 g Subst. | | | | |
| ber. 4,17 ccm NaOH | | | | |
| t = 22° | | | | |
| 13. Additionsprodukt aus 1-Chlor- | | | | |
| cyclopenten-2 und Butadien . . | 24 | 0,20 | 5 | |
| 0,4108 g Subst. | | | | |
| ber. 3,92 ccm NaOH | | | | |
| t = 22° | | | | |

## Zusammenfassung.

1. Am Beispiel der bereits bekannten Addition von α-Methoxy-methylchlorid an Butadien wurde die katalytische Wirksamkeit einer Reihe von Metallchloriden verglichen. Es zeigte sich, daß Chlorzink und Zinntetrachlorid das bis dahin verwandte Quecksilberchlorid erheblich an Wirksamkeit übertreffen.

2. Das dadurch in größerer Menge gewinnbare, bisher für einheitlich angesprochene Additionsprodukt erwies sich als Gemenge der beiden durch 1,2- bzw. 1,4-Addition gebildeten Isomeren. Sie wurden rein dargestellt und durch oxydativen Abbau in ihrer Konstitution festgelegt.

3. Als Begleiter der aus gleichen Molekülen gebildeten Additionsprodukte konnten höhermolekulare Verbindungen isoliert werden, die durch Zusammentreten von einem Molekül Chlorid mit zwei Molekülen Butadien entstanden waren. Die gleichen Körper ließen sich auch durch Anlagerung des einfachen Additionsproduktes an Butadien darstellen.

4. Unter Verwendung der gefundenen wirksameren Katalysatoren gelang die Addition einfacher Alkylchloride an die Aethylenbindung. Tertiär-Butylchlorid und -bromid ließen sich an Butadien anlagern. Außer den einfachen Additionsprodukten, deren Konstitution durch Abbau bestimmt wurde, konnten auch hier höhermolekulare Körper isoliert werden, die auf ein Molekül Butylchlorid zwei Moleküle Kohlenwasserstoff enthielten.

5. Es wurde die Additionsfähigkeit von Allyl-halogeniden an die Kohlenstoffdoppelbindung festgestellt, die sich zwar noch nicht bei Allylchlorid und Isobutenylchlorid fand, wohl aber bei Crotylchlorid und -bromid, die beide an Butadien angelagert wurden. Für das Chlorid wurde außerdem die Addition an Isobutylen durchgeführt und die Konstitution des Additionsproduktes aufgeklärt.

6. Die Additionsfähigkeit cyclischer Allylchloride konnte durch die Anlagerung von 1-Chlor-cyclohexen-2 und 1-Chlor-cyclopenten-2 an Butadien nachgewiesen werden.

7. Bei der Umsetzung von Crotylchlorid mit Styrol und Cyclohexadien-1,3 führte die Addition unmittelbar zur Bildung hochmolekularer, viscoser Oele und Harze; ähnliche Körper entstanden auch bei der Umsetzung von Crotylchlorid mit Butadien, wenn Zinntetrachlorid als Katalysator verwandt wurde.

8. Es wurde die Fähigkeit der Allylhalogenide festgestellt, sich in Gegenwart von Metallchloriden, wie Chlorzink und Zinntetrachlorid zu polymerisieren. Ein dimeres Crotylchlorid ließ sich rein darstellen.

9. Die Umlagerungsgeschwindigkeit verschiedener Allylchloride wurde besonders bei Gegenwart wasserfreier Metallchloride erneut geprüft.

10. Es wurde bei einer Reihe von Alkylchloriden festgestellt, daß ihre Additionsfähigkeit der Geschwindigkeit ihrer Hydrolyse im allgemeinen parallel geht.

11. Es ist eine neue Methode zur Darstellung von Crotylchlorid aus Butadien ausgearbeitet worden.

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Berlin begonnen und im Privatlaboratorium von Prof. *Straus* beendet.

Herrn Prof. Dr. *Fritz Straus* spreche ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine stete Anteilnahme an ihrer Durchführung meinen besten Dank aus.

# Inhaltsverzeichnis.


Theoretischer Teil . . . . . 5

Versuchsteil . . . . . 34

Allgemeine Ausführung der Reaktionen . . . . . 34

$\alpha$-Methoxy-methylchlorid und Butadien . . . . . 36

Tertiär-Butylchlorid und Butadien . . . . . 45

Tertiär-Butylbromid und Butadien . . . . . 48

Tertiär-Butylchlorid und Isobutylen . . . . . 48

Allylchlorid und -bromid und Butadien . . . . . 49

Crotylchlorid . . . . . 49

Crotylchlorid und Butadien . . . . . 52

Crotylbromid und Butadien . . . . . 54

Crotylchlorid und Isobutylen . . . . . 55

Crotylchlorid und Cyclohexadien-1,3 . . . . . 59

Crotylchlorid und Styrol . . . . . 59

Additionsversuche mit Isobutenylchlorid . . . . . 61

Cinnamylchlorid und Butadien . . . . . 61

1-Chlor-Cyclohexen-2 und Butadien . . . . . 62

1-Chlor-Cyclopenten-2 und Butadien . . . . . 63

Hydrolyse von Alkylchloriden . . . . . 64

Zusammenfassung . . . . . 67

## Curriculum vitae.

Ich wurde am 21. Juli 1909 als Sohn des Kaufmanns Arthur Goetz und seiner Ehefrau Fränze, geb. Alexander, zu Berlin geboren und besitze die deutsche Staatsangehörigkeit. Meine Eltern und ich wohnen in Berlin. Von Herbst 1918 bis Herbst 1928 besuchte ich das Werner Siemens-Realgymnasium zu Berlin-Schöneberg. Dort bestand ich am 13. September 1928 die Reifeprüfung und begann dann mein Studium an der Universität Berlin, der ich von Winter-Semester 1928/1929 bis zum Sommer-Semester 1937 angehörte. Seit dem 3. November 1937 bin ich an der Universität Basel immatrikuliert.

Mein Hauptstudienfach ist Chemie; außerdem nahm ich an Vorlesungen und Uebungen in physikalischer Chemie, Physik, Mathematik und Philosophie teil. In der anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Berlin war ich im Winter-Semester 1932/1933 als Hilfsassistent angestellt und bestand dort im Sommer-Semester 1933 das erste und im Sommer-Semester 1935 das zweite Chemische Verbandsexamen. Im Herbst 1935 begann ich unter der Leitung von Prof. Dr. F. Straus, Berlin, mit der Ausführung meiner Dissertation über „Addition von Alkylhalogeniden an die Kohlenstoff-Doppelbindung", die ich im Herbst 1937 beendete.

Während meiner Studienzeit in Berlin besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Professoren und Dozenten: Straus, Schlenk, Tiede, Traube, Leuchs, Baumgarten, Thilo, Ohle, Liebknecht, Bodenstein, Hahn, Riesenfeld, Bergmann, Freundlich, Heß, Kornfeld, Harteck, Nernst, Wehnelt, Schmidt, Feigl, v. Mises, Johnsen, Köhler, Spranger, Liebert, Rieffert, ferner in Basel die Vorlesungen der Professoren Ruggli, Fichter, Bernoulli und Schmalenbach.